

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

2000-230419

(43) Date of publication of application : 22.08.2000

(51) Int.CI.

F01N 3/24
F01N 3/08
F01N 3/20
F02D 41/14

(21) Application number : 11-030688

(71) Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22) Date of filing : 08.02.1999

(72) Inventor : HIROTA SHINYA

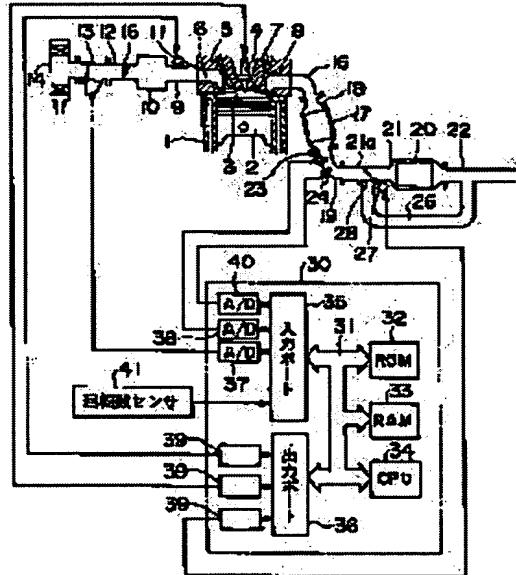
TANAKA TOSHIAKI

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To execute a reviving process for the SOx absorbing agent at an appropriate time in an exhaust emission control device comprising an SOx absorbing agent upstream of an NOx catalyst.

SOLUTION: An SOx sensor 24 and an NOx catalyst 20 are provided downstream of an SOx absorbing agent 17. At the time of rich spike immediately after reviving the SOx absorbing agent 17, the SOx concentration in the exhaust gas downstream of the SOx absorbing agent 17 is detected by the SOx sensor 24. Based on the size of the SOx concentration, the state (degree) of the thermal deterioration of the SOx absorbing agent 17 is judged so that frequency of reviving the SOx absorbing agent 17 is increased according to the progress of the thermal deterioration.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3514152

[Date of registration] 23.01.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (b) The SOx absorbent which emits SOx absorbed when the oxygen density of the exhaust gas which absorbs SOx and flows when the air-fuel ratio of the exhaust gas which is arranged in the flueway of the internal combustion engine in which lean combustion is possible, and flows is Lean was low, (b) The NOx absorbent which emits NOx absorbed when the oxygen density of the exhaust gas which absorbs NOx and flows when the air-fuel ratio of the exhaust gas which is arranged in said down-stream flueway and flows rather than said SOx absorbent is Lean was low, An exhaust air Air Fuel Ratio Control means to control the air-fuel ratio of exhaust gas that absorption and emission of NOx in said NOx absorbent should be controlled, (Ha) (d) In the exhaust emission control device of the internal combustion engine having a playback means to reduce the oxygen density of exhaust gas in order to make SOx emit from said SOx absorbent and to reproduce a SOx absorbent (e) A SOx concentration detection means by which said exhaust air Air Fuel Ratio Control means detects the SOx concentration of exhaust gas [in / for the air-fuel ratio of exhaust gas / the lower stream of a river of SUTOIKI or said SOx absorbent when controlling richly], (***) A degradation judging means to judge the condition of degradation of said SOx absorbent based on the SOx concentration of the exhaust gas detected with said SOx concentration detection means, (g) Exhaust emission control device of the internal combustion engine characterized by having a playback frequency modification means to change the playback frequency of the SOx absorbent by said playback means according to the condition of degradation of the SOx absorbent judged by said degradation judging means.

[Claim 2] The degradation judging of the SOx absorbent by said degradation judging means is the exhaust emission control device of the internal combustion engine according to claim 1 characterized by performing at a stage near immediately after playback termination of a SOx absorbent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the exhaust emission control device which can purify nitrogen oxides (NOx) from the exhaust gas discharged by the internal combustion engine in which lean combustion is possible.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an exhaust emission control device which purifies NOx from the exhaust gas discharged by the internal combustion engine in which lean combustion is possible, there is an NOx absorbent represented by the occlusion reduction type NOx catalyst. An NOx absorbent absorbs NOx, when the air-fuel ratio of inflow exhaust gas is Lean (namely, under a hyperoxia ambient atmosphere). Emit NOx absorbed when the oxygen density of inflow exhaust gas fell, and the occlusion reduction type NOx catalyst which is a kind of this NOx absorbent It is the catalyst which emits NOx which absorbed NOx when the air-fuel ratio of inflow exhaust gas was Lean (namely, under a hyperoxia ambient atmosphere), and was absorbed when the oxygen density of inflow exhaust gas fell, and returns to N2.

[0003] If this occlusion reduction type NOx catalyst (it may only be hereafter called a catalyst or an NOx catalyst) is arranged to the flueway of the internal combustion engine in which lean combustion is possible When the exhaust gas of the Lean air-fuel ratio flows, NOx in exhaust gas is absorbed by the catalyst. When the exhaust gas of SUTOIKI (theoretical air fuel ratio) or a rich air-fuel ratio flows, NOx absorbed by the catalyst is emitted as NO2, and it is further returned to N2 by reduction components, such as HC in exhaust gas, and CO, namely, NOx is purified.

[0004] By the way, if the sulfur content is contained in the fuel for an internal combustion engine and a fuel is generally burned with an internal combustion engine, the sulfur content in a fuel will burn and sulfur oxides (SOx), such as SO2 and SO3, will be generated. Since said occlusion reduction type NOx catalyst absorbs SOx in exhaust gas by the same mechanism as performing absorption of NOx, if this NOx catalyst is arranged to an internal combustion engine's flueway, not only NOx but SOx will be absorbed by this NOx catalyst.

[0005] However, SOx absorbed by said NOx catalyst is easy to tend be accumulated into a catalyst that it decomposes and is hard to be emitted under the same conditions as performing emission and reduction of NOx from said NOx catalyst in order to form a stable sulfate with time amount progress. If the SOx accumulated dose within an NOx catalyst increases, the NOx absorption capacity of a catalyst will decrease, it will become impossible to fully remove NOx in exhaust gas, and NOx purification effectiveness will fall. This is the so-called SOx poisoning.

[0006] Then, in order to continue at a long period of time and to maintain highly the NOx decontamination capacity of an occlusion reduction type NOx catalyst, the exhaust emission control device which aimed at prevention of SOx poisoning for the upstream rather than the NOx catalyst as the SOx absorbent which mainly absorbs SOx in exhaust gas is arranged and SOx did not flow into the NOx catalyst is developed.

[0007] When the air-fuel ratio of inflow gas is Lean, it emits SOx which absorbed SOx, and was absorbed when the oxygen density of inflow gas was low as SO2, but since said SOx absorbent has a limitation also in the SOx absorption capacity of this SOx absorbent, before a SOx absorbent is saturated with SOx, it needs to perform the processing to which SOx is made to emit from a SOx

absorbent, i.e., regeneration.

[0008] About the regeneration technique of a SOx absorbent, it is indicated by the patent official report of a patent number No. 2605580, for example. In order to make SOx absorbed by the SOx absorbent emit according to this official report, it is necessary to make the air-fuel ratio of inflow exhaust gas into SUTOIKI or Rich, and to reduce an oxygen density and, and the one where the temperature of a SOx absorbent is higher is supposed that SOx is easy to be emitted.

[0009] Although, as for playback exhaust air of a SOx absorbent, SOx concentration naturally becomes high, since this playback exhaust air is SUTOIKI or Rich at an elevated temperature, even if it passes playback exhaust air for an NOx catalyst, SOx under playback exhaust air cannot be easily absorbed by the NOx catalyst, will be bypassed as it is and will be discharged.

[0010] in addition, with the regeneration technique indicated by said official report While preparing the bypass path which branches from the exhaust pipe which connects a SOx absorbent and an NOx catalyst, and bypasses an NOx catalyst To any exhaust gas's being passed between an NOx catalyst and a bypass path and the exhaust air selector valve changed alternatively are prepared. As exhaust gas is flowed to a bypass path by the exhaust air selector valve, it is made not to flow for an NOx catalyst during the regeneration activation to which SOx is made to emit from a SOx absorbent. While not performing regeneration, he is trying to prevent certainly that SOx is absorbed by the NOx catalyst by making it not flow in a bypass path, as exhaust gas is flowed for an NOx catalyst by the exhaust air selector valve.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Conventionally, it has judged whether it reached by addition of an internal combustion engine's operational status anyway at the playback stage, such as considering the playback stage of a SOx absorbent as the time of integrating the amount of SOx(es) discharged by the internal combustion engine, and an addition value turning into the set point, or considering it as the time of an internal combustion engine's operation time reaching the setup time.

[0012] However, since it is always exposed to the heat of exhaust gas, heat deterioration arises with time, and the phenomenon in which the SOx absorption capacity of a SOx absorbent decreases by advance of this heat deterioration produces a SOx absorbent. Therefore, when heat deterioration advanced, in spite of having been the time when a SOx absorbent should have been reproduced in fact, it was judged with having not reached at a playback stage, and there was a possibility that playback of a SOx absorbent might be overdue.

[0013] Moreover, it is checked by these people from the following events that SOx will consist is easy to be emitted of a SOx absorbent if the heat deterioration of a SOx absorbent advances. When the heat deterioration of a SOx absorbent is hardly progressing and only a short time makes the air-fuel ratio of exhaust gas SUTOIKI or Rich (this is hereafter called rich spike) in order to make NOx emit from an NOx catalyst (in spike), even if the exhaust gas flows to a SOx absorbent, since a very short time, SOx is not emitted from a SOx absorbent. However, when the heat deterioration of a SOx absorbent advances and the exhaust gas of said rich spike flows to a SOx absorbent also although it is called a short time even if, SOx comes to be emitted from a SOx absorbent. Consequently, there was a possibility that SOx might flow into an NOx catalyst and might produce SOx poisoning.

[0014] The technical problem which this invention is made in view of the trouble of such a Prior art, and this invention tends to solve is to perform playback of a SOx absorbent at a proper stage, and prevent SOx poisoning of an NOx adsorbent.

[0015]

[Means for Solving the Problem] This invention adopted the following means, in order to solve said technical problem. The SOx absorbent which emits SOx absorbed when the oxygen density of this invention of the exhaust gas which absorbs SOx and flows when the air-fuel ratio of the exhaust gas which is arranged in the flueway of the internal combustion engine in which (b) lean combustion is possible, and flows is Lean was low, (b) The NOx absorbent which emits NOx absorbed when the oxygen density of the exhaust gas which absorbs NOx and flows when the air-fuel ratio of the exhaust gas which is arranged in said down-stream flueway and flows rather than said SOx absorbent is Lean was low, An exhaust air Air Fuel Ratio Control means to control the air-fuel ratio of exhaust gas that absorption and emission of NOx in said NOx absorbent should be controlled, (Ha) (d) In the exhaust emission control device of the internal combustion engine having a playback

means to reduce the oxygen density of exhaust gas in order to make SOx emit from said SOx absorbent and to reproduce a SOx absorbent (e) A SOx concentration detection means by which said exhaust air Air Fuel Ratio Control means detects the SOx concentration of exhaust gas [in / for the air-fuel ratio of exhaust gas / the lower stream of a river of SUTOIKI or said SOx absorbent when controlling richly], (***) A degradation judging means to judge the condition of degradation of said SOx absorbent based on the SOx concentration of the exhaust gas detected with said SOx concentration detection means, (g) It is characterized by having a playback frequency modification means to change the playback frequency of the SOx absorbent by said playback means according to the condition of degradation of the SOx absorbent judged by said degradation judging means.

[0016] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine of this invention which consists of the above-mentioned configuration, while the exhaust air Air Fuel Ratio Control means is controlling the air-fuel ratio of exhaust gas to Lean, NOx in exhaust gas is absorbed by the NOx absorbent, and while the exhaust air Air Fuel Ratio Control means is reducing the oxygen density of exhaust gas SUTOIKI or by controlling richly in the air-fuel ratio of exhaust gas, NOx absorbed by the NOx absorbent is emitted. And an exhaust air Air Fuel Ratio Control means detects the air-fuel ratio of exhaust gas, SUTOIKI or while controlling richly, a SOx concentration detection means detects the SOx concentration of the exhaust gas of a SOx absorbent lower stream of a river, and based on the detected SOx concentration, a degradation judging means judges the degradation condition (degradation extent) of a SOx absorbent. Furthermore, according to the judgment result of a degradation judging means, a playback frequency modification means changes the playback frequency of a SOx absorbent, and a playback means reproduces a SOx absorbent by the playback frequency after modification. Thereby, also when the SOx absorption capacity of a SOx absorbent falls by degradation, a SOx absorbent can prevent that an NOx absorbent carries out SOx poisoning while coming to be reproduced at a proper stage.

[0017] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, the lean burn gasoline engine and diesel power plant of the direct injection in a cylinder can be illustrated as an internal combustion engine in which lean combustion is possible.

[0018] In this invention, the air-fuel ratio of exhaust gas means the ratio of the air supplied in the flueway in the upstream rather than the engine inhalation-of-air path and the SOx absorbent, and a fuel (hydrocarbon).

[0019] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, what *****(ed) at least one chosen from Copper Cu, Iron Fe, Manganese Mn, transition metals like Nickel nickel, Sodium Na, Titanium Ti, and Lithium Li as a SOx absorbent on the support which consists of an alumina can be illustrated. Moreover, in order to carry out SOx that it is easy to be absorbed in a SOx absorbent in the form of sulfate ion SO₄2-, it is desirable to make Platinum Pt, Palladium Pd, or Rhodium Rh *****(ed) on the support of a SOx absorbent.

[0020] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, an occlusion reduction type NOx catalyst can be illustrated as an NOx absorbent. An occlusion reduction type NOx catalyst is a catalyst which emits NOx absorbed when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas was Lean, NOx was absorbed and the oxygen density in the flowing exhaust gas fell, and returns to N₂. This occlusion reduction type NOx catalyst can make an alumina support, and can illustrate the thing with which it comes to support at least one chosen from Potassium K, Sodium Na, Lithium Li, alkali metal like Caesium Cs, Barium Ba, an alkaline earth like Calcium calcium, Lanthanum La, and rare earth like Yttrium Y, and noble metals like Platinum Pt on this support.

[0021] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, when an internal combustion engine is a gasoline engine, a means to control the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied to a combustion chamber can realize an exhaust air Air Fuel Ratio Control means and a playback means. Moreover, when an internal combustion engine is a diesel power plant, a means to control the so-called subinjection to which an expansion line injects a fuel like an exhaust air line like an inhalation-of-air line, or the means which carries out supply control of the reducing agent into an upstream flueway rather than a SOx absorbent can realize an exhaust air Air Fuel Ratio Control means and a playback means.

[0022] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this

invention, the judgment of the degradation condition of the SOx absorbent by the degradation judging means judges with degradation of a SOx absorbent progressing, so that the SOx concentration detected by the SOx concentration detection means is high. Since the amount of SOx(es) emitted from a SOx absorbent is related also to the temperature of a SOx absorbent, it is desirable to make it a judgment error not arise with the temperature of a SOx absorbent. For that purpose, for example, the SOx concentration used as the criterion of the degradation condition of a SOx absorbent may be beforehand set up according to the temperature of a SOx absorbent. Or the SOx concentration used as the criterion of a degradation condition in case a SOx absorbent is a predetermined reference temperature is set up beforehand, and you may make it judge a degradation condition, after amending the SOx concentration detected by the SOx concentration detection means to the SOx concentration in reference temperature.

[0023] In the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, modification of the playback frequency of the SOx absorbent by the playback frequency modification means can be attained by changing the SOx absorption capacity and engine operation time used as the criterion of whether for example, the SOx absorbent reached at the playback stage. A playback frequency modification means is changed so that the playback frequency of a SOx absorbent may be made [many], as degradation of a SOx absorbent becomes large.

[0024] As for the degradation judging of the SOx absorbent by the degradation judging means, in the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, it is desirable to perform at a stage near immediately after playback termination of a SOx absorbent. This is based on the following reason. Even if it is the case that the degradation condition of a SOx absorbent is the same, it becomes easy to emit SOx, so that there are many amounts of SOx(es) absorbed by the SOx absorbent. Therefore, since there are very few amounts of SOx(es) by which the direction which performs the degradation judging of a SOx absorbent is absorbed immediately after playback of a SOx absorbent by judgment precision becoming high when the amount of SOx(es) absorbed by the SOx absorbent is same extent, and SOx must be hard to be emitted, the direction which performs the degradation judging of a SOx absorbent at the stage near this can judge degradation strictly.

[0025] The bypass path which branches a flueway from between a SOx absorbent and NOx absorbents, bypasses an NOx absorbent in the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention, and passes exhaust gas is prepared, an exhaust-air flow change means choose exhaust gas as an NOx catalyst or a bypass path, and pass it establishes, and while not reproducing the sink and the SOx absorbent for exhaust gas to a bypass path, it is possible during playback of a SOx absorbent to also pass exhaust gas to an NOx absorbent. When it does in this way, it can avoid flowing playback exhaust air of a SOx absorbent to an NOx absorbent. However, this invention is materialized even if it establishes neither a bypass path nor an exhaust air flow change means in this way.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of 1 operation of the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention is explained based on the drawing of drawing 7 from drawing 1.

[0027] Drawing 1 is drawing showing the outline configuration at the time of applying this invention to the gasoline engine for cars in which lean combustion is possible. this drawing -- setting -- a sign 1 -- an engine body and a sign 2 -- a piston and a sign 3 -- in an inlet valve and a sign 6, a suction port and a sign 7 show an exhaust valve, and, as for a combustion chamber and a sign 4, a sign 8 shows [an ignition plug and a sign 5] an exhaust air port, respectively.

[0028] A suction port 6 is connected with a surge tank 10 through the corresponding branch pipe 9, and the fuel injection valve 11 which injects a fuel towards the inside of a suction port 6, respectively is attached in each branch pipe 9. A surge tank 10 is connected with an air cleaner 14 through an air intake duct 12 and an air flow meter 13, and the throttle valve 15 is arranged in the air intake duct 12.

[0029] On the other hand, the exhaust air port 8 is connected with the casing 18 which built in the SOx absorbent 17 through the exhaust manifold 16, and the outlet section of casing 18 is connected with the casing 21 which built in the occlusion reduction type NOx catalyst (NOx absorbent) 20

through the exhaust pipe 19. Hereafter, the occlusion reduction type NOx catalyst 20 is abbreviated to the NOx catalyst 20. This casing 21 is connected to the muffler which is not illustrated through an exhaust pipe 22.

[0030] Inlet-port section 21a of casing 21 and an exhaust pipe 22 are connected by the by-path pipe 26 which bypasses the NOx catalyst 20, and the exhaust air selector valve (exhaust air flow change means) 28 to which a valve element operates with an actuator 27 is formed in inlet-port section 21a of the casing 21 which is the tee of a by-path pipe 26. This exhaust air selector valve 28 chooses one location of the bypass open positions which close the inlet-port section to the NOx catalyst 20, and make full open the inlet-port section of a by-path pipe 26 as the bypass closed position which closes the inlet-port section of a by-path pipe 26, and makes full open the inlet-port section to the NOx catalyst 20 with an actuator 27 as shown by the continuous line of drawing 1 is shown by the broken line of drawing 1, and is made to operate.

[0031] The electronic control unit (ECU) 30 for engine control consists of a digital computer, and ROM (read-only memory)32, RAM (random access memory)33, CPU (central processor unit)34, the input port 35, and the output port 36 which were mutually connected by the bi-directional bus 31 are provided. An air flow meter 13 generates the output voltage proportional to an inhalation air content, and this output voltage is inputted into input port 35 through A-D converter 37.

[0032] On the other hand, the temperature sensor 23 which generates the output voltage proportional to the temperature of the exhaust gas which came out of the SOx absorbent 17 to the exhaust pipe 19 of the lower stream of a river of the SOx absorbent 17, and the SOx sensor (SOx concentration detection means) 24 which generates the output voltage proportional to the SOx concentration of the exhaust gas which came out of the SOx absorbent 17 are attached, and the output voltage of a temperature sensor 23 and the output voltage of the SOx sensor 24 are inputted into input port 35 through A-D converters 38 and 40, respectively. Moreover, the rotational frequency sensor 41 which generates the output pulse showing an engine rotational frequency is connected to input port 35. The output port 36 is connected to the ignition plug 4 and the fuel injection valve 11, and the actuator 27 through the corresponding drive circuit 39, respectively.

[0033] In this gasoline engine, fuel injection duration TAU is computed, for example based on a degree type.

TAU=TP-K -- here, TP shows basic fuel injection duration and K shows the correction factor. The basic fuel injection duration TP shows fuel injection duration required to make into theoretical air fuel ratio the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder. This basic fuel injection duration TP is beforehand found by experiment, and is beforehand memorized in ROM32 in the form of a map as shown in drawing 2 as a function of engine load Q/N (inhalation air content Q / engine rotational frequency N) and the engine rotational frequency N. A correction factor K is a multiplier for controlling the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder, and if it is K= 1.0, the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will serve as theoretical air fuel ratio. On the other hand, if the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will become larger than theoretical air fuel ratio if set to K< 1.0, namely, it becomes Lean and it is set to K> 1.0, the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in an engine cylinder will become smaller than theoretical air fuel ratio, namely, will become rich.

[0034] In the gasoline engine of the gestalt of this operation, Lean Air Fuel Ratio Control is performed at a load operating range in engine low, the value of a correction factor K being used as a value smaller than 1.0. SUTOIKI control is performed at the time of the warm-up at the time of an engine heavy load operating range and engine starting, the value of a correction factor K being used as 1.0 at the time of acceleration and fixed-speed operation of 120 or more km/h. In an engine full load operating range, the value of a correction factor K is set up so that it may consider as a bigger value than 1.0 and rich Air Fuel Ratio Control may be performed.

[0035] in an internal combustion engine, the value of a correction factor K usually makes [in / the frequency by which low Naka load operation is carried out is the highest, therefore / most of an operation term throughout] it smaller than 1.0 -- having -- Lean -- gaseous mixture is made to burn

[0036] Drawing 3 shows roughly the concentration of the typical component in the exhaust gas discharged from a combustion chamber 3. unburnt [in the exhaust gas discharged from a combustion chamber 3 as shown in this drawing] -- the concentration of HC and CO increases, so that the air-

fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 becomes rich, and the concentration of the oxygen O₂ in the exhaust gas discharged from a combustion chamber 3 increases, so that the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 becomes Lean.

[0037] The NOx catalyst 20 held in casing 21 makes an alumina support, and it comes to support at least one chosen from Potassium K, Sodium Na, Lithium Li, alkali metal like Caesium Cs, Barium Ba, an alkaline earth like Calcium calcium, Lanthanum La, and rare earth like Yttrium Y, and noble metals like Platinum Pt on this support. the ratio of the air supplied in the upstream flueway from the engine inhalation-of-air path and the NOx catalyst 20, and a fuel (hydrocarbon) -- the air-fuel ratio of the inflow exhaust gas to the NOx catalyst 20 -- calling (it being hereafter called for short an exhaust air air-fuel ratio) -- this NOx catalyst 20 performs the absorption/emission action of NOx which emits NOx absorbed when an exhaust air air-fuel ratio was Lean, NOx was absorbed and the oxygen density in inflow exhaust gas fell.

[0038] in addition, when a fuel (hydrocarbon) or air is not supplied in an upstream flueway from the NOx catalyst 20 An exhaust air air-fuel ratio is [therefore] in agreement with the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3. In this case the gaseous mixture which the NOx catalyst 20 absorbs NOx when the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 is Lean, and is supplied in a combustion chamber 3 -- NOx absorbed when the inner oxygen density fell will be emitted.

[0039] Although this NOx catalyst 20 will actually perform the absorption/emission action of NOx if the above-mentioned NOx catalyst 20 is arranged in an engine flueway, there is also ** or a part which does not come out about the detailed mechanism of this absorption/emission action. However, it is thought that this absorption/emission action is performed by the mechanism as shown in drawing 4 . Next, although this mechanism is explained taking the case of the case where Platinum Pt and Barium Ba are made to support, on support, it becomes the same mechanism even if it uses other noble metals, alkali metal, an alkaline earth, and rare earth.

[0040] That is, as the oxygen density in inflow exhaust gas will increase sharply if inflow exhaust gas becomes Lean considerably, and shown in drawing 4 (A), it is oxygen O₂. It adheres to the front face of Platinum Pt in the form of O₂₋ or O₂⁻. On the other hand, NO contained in inflow exhaust gas reacts with O₂₋ or O₂⁻ on the front face of Platinum Pt, and is NO₂. It becomes (2 NO+O₂ - >2NO₂).

[0041] Subsequently, being absorbed in the NOx catalyst 20 and combining with the barium oxide BaO oxidizing on Platinum Pt, a part of generated NO₂ is diffused in the NOx catalyst 20 in the form of nitrate ion NO₃⁻, as shown in drawing 4 (A). Thus, NOx is absorbed in the NOx catalyst 20.

[0042] As long as the oxygen density in inflow exhaust gas is high, NO₂ is generated on the front face of Platinum Pt, and it is NOx of the NOx catalyst 20. Unless absorptance is saturated, NO₂ is absorbed in the NOx catalyst 20, and nitrate ion NO₃⁻ is generated.

[0043] On the other hand, if the oxygen density in inflow exhaust gas falls and the amount of generation of NO₂ falls, a reaction will go to hard flow (NO₃⁻→NO₂), and nitrate ion NO₃⁻ within the NOx catalyst 20 will be emitted from the NOx catalyst 20 in the form of NO₂ or NO. That is, a fall of the oxygen density in inflow exhaust gas will emit NOx from the NOx catalyst 20. If the oxygen density in inflow exhaust gas will fall if the degree of Lean of inflow exhaust gas becomes low, therefore the degree of Lean of inflow exhaust gas is made low as shown in drawing 3 , NOx will be emitted from the NOx catalyst 20.

[0044] the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 on the other hand at this time -- SUTOIKI -- or it is made rich -- having -- an exhaust air air-fuel ratio -- SUTOIKI -- or when it becomes rich, it is shown in drawing 3 -- as -- unburnt [from an engine / a lot of] -- HC and CO discharge -- having -- unburnt [these] -- HC and CO react with oxygen O₂₋ on Platinum Pt, or O₂⁻, and are made to oxidize

[0045] moreover, SUTOIKI or in order [if it becomes rich,] for the oxygen density in inflow exhaust gas to fall to the degree of pole, NO₂ or NO is emitted for an exhaust air air-fuel ratio from the NOx catalyst 20, and this NO₂ or NO is shown in drawing 4 (B) -- as -- unburnt -- it reacts with HC and CO, and it is made to return and is set to N₂.

[0046] That is, HC in inflow exhaust gas and CO react immediately with oxygen O₂₋ on Platinum

Pt, or O₂₋ first, and are made to oxidize, and if HC and CO still remain even if oxygen O₂₋ or O₂₋ on Platinum Pt is subsequently consumed, NOx discharged from NOx and the engine which were emitted from the NOx catalyst 20 will be made to return them to N₂ by this HC and CO.

[0047] Thus, when NO₂ or NO stops existing on the front face of Platinum Pt, NO₂ or NO is emitted to a degree from a degree from the NOx catalyst 20, and it is made to return to N₂ further. Therefore, when an exhaust air air-fuel ratio is made into SUTOIKI or Rich, NOx will be emitted to the inside of a short time from the NOx catalyst 20.

[0048] Thus, if an exhaust air air-fuel ratio becomes Lean, NOx will be absorbed by the NOx catalyst 20, and if an exhaust air air-fuel ratio is made into SUTOIKI or Rich, NOx will be emitted to the inside of a short time from the NOx catalyst 20, and will be returned to N₂. Therefore, discharge of NOx to the inside of atmospheric air can be prevented.

[0049] By the way, as mentioned above with the gestalt of this operation, at the time of full load running, it is supposed that the gaseous mixture supplied in a combustion chamber 3 is rich. Moreover, since gaseous mixture is made into theoretical air fuel ratio at the time of acceleration and fixed-speed operation of 120 or more km/h and gaseous mixture is made into Lean at the time of low Naka load operation at the time of the warm-up at the time of engine starting at the time of heavy load operation NOx in exhaust gas will be absorbed by the NOx catalyst 20 at the time of low Naka load operation, and NOx will be emitted and returned from the NOx catalyst 20 at the time of full load running and heavy load operation. The frequency of full load running or heavy load operation is low, and if there is much frequency of low Naka load operation and the operation time excels, emission and reduction of NOx stop meeting the deadline, the absorptance of NOx of the NOx catalyst 20 will be saturated, and it will become impossible however, to absorb NOx.

[0050] then -- the gestalt of this operation -- Lean -- the time of performing inside low load driving, when combustion of gaseous mixture is performed -- comparatively -- alike -- a short period -- a spike ---like (short time) -- SUTOIKI -- or rich -- the air-fuel ratio of gaseous mixture is controlled so that combustion of gaseous mixture is performed, and emission and reduction of NOx are performed in short period. thus, the absorption/emission of NOx sake -- an exhaust air air-fuel ratio (the gestalt of this operation air-fuel ratio of gaseous mixture) -- comparatively -- alike -- a short period -- "Lean" -- "-- by the following explanation, it calls it the Lean Ricci Spike control to control spike-SUTOIKI or rich (for this to be hereafter called rich spike)" to be repeated by turns.

[0051] On the other hand, if sulfur (S) is contained in the fuel and the sulfur in a fuel burns, sulfur oxides (SOx), such as SO₂ and SO₃, will be generated, and these [SOx] in exhaust gas will also absorb the NOx catalyst 20. It is thought that the SOx absorption mechanism of the NOx catalyst 20 is the same as an NOx absorption mechanism. Namely, if it explains taking the case of the case where Platinum Pt and Barium Ba are made to *****, on support like the time of explaining the absorption mechanism of NOx, as mentioned above When an exhaust air air-fuel ratio is Lean, oxygen O₂ has adhered to the front face of the platinum Pt of the NOx catalyst 20 in the form of O₂₋ or O₂₋, and SOx in inflow exhaust gas (for example, SO₂) oxidizes on the front face of Platinum Pt, and serves as SO₃.

[0052] Then, generated SO₃ is absorbed in the NOx catalyst 20, combines with the barium oxide BaO, oxidizing further on the front face of Platinum Pt, is diffused in the NOx catalyst 20 in the form of sulfate ion SO₄²⁻, and generates a sulfate BaSO₄. This sulfate BaSO₄ will remain in the NOx catalyst 20, without it being stable and decomposing, and being decomposed even if it makes the air-fuel ratio of ***** and inflow exhaust gas into Ricci. Therefore, if the amount of generation of BaSO₄ within the NOx catalyst 20 increases with time amount progress, the amount of BaO which can participate in absorption of the NOx catalyst 20 will decrease, and the absorptance of NOx will decline. It is this, i.e., SOx poisoning.

[0053] Then, the SOx absorbent 17 which emits SOx absorbed when the oxygen density of the exhaust gas which absorbs SOx and flows when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas is Lean so that SOx may not flow into the NOx absorbent 20 with the gestalt of this operation was low is arranged for the upstream rather than the NOx absorbent 20. Although this SOx absorbent 17 also absorbs NOx with SOx when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SOx absorbent 17 is Lean, not only SOx absorbed when the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas was made into SUTOIKI or Ricci and the oxygen density became low but NOx is emitted.

[0054] As mentioned above, even if it makes into SUTOIKI or Ricci the air-fuel ratio of the exhaust gas which the sulfate BaSO₄ stabilized when SO_x was absorbed is generated, consequently flows into the NO_x catalyst 20, with the NO_x catalyst 20, SO_x is no longer emitted from the NO_x catalyst 20. therefore, when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SO_x absorbent 17 is made into SUTOIKI or Ricci, in order to emit SO_x from the SO_x absorbent 17 Even if it makes it absorbed SO_x exist in the SO_x absorbent 17 in the form of sulfate ion SO₄²⁻ or a sulfate BaSO₄ is generated, it is necessary to make it exist in the SO_x absorbent 17 in the condition that a sulfate BaSO₄ is not stabilized. The SO_x absorbent 17 which ****(ed) at least one chosen from Copper Cu, Iron Fe, Manganese Mn, transition metals like Nickel nickel, Sodium Na, Titanium Ti, and Lithium Li on the support which consists of an alumina as a SO_x absorbent 17 which makes this possible can be used.

[0055] In this SO_x absorbent 17, SO₂ in exhaust gas oxidizing on the front face of the SO_x absorbent 17, when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SO_x absorbent 17 is Lean, in the form of sulfate ion SO₄²⁻, it is absorbed in the SO_x absorbent 17 and, subsequently to in the SO_x absorbent 17, is spread. In this case, if Platinum Pt, Palladium Pd, or the rhodiums Rh are made to **** on the support of the SO_x absorbent 17, SO₂ will become easy to adsorb on Platinum Pt, Palladium Pd, and Rhodium Rh in the form of SO₃²⁻, and SO₂ will become in this way that it is easy to be absorbed in the SO_x absorbent 17 in the form of sulfate ion SO₄²⁻. Therefore, in order to promote absorption of SO₂, it is desirable to make Platinum Pt, Palladium Pd, or Rhodium Rh **** on the support of the SO_x absorbent 17.

[0056] If the air-fuel ratio of the exhaust gas which will flow into the SO_x absorbent 17 if this SO_x absorbent 17 is arranged for the upstream of the NO_x catalyst 20 becomes Lean, SO_x in exhaust gas will be absorbed by the SO_x absorbent 17, therefore SO_x stops flowing into the down-stream NO_x catalyst 20, and only NO_x in exhaust gas will be absorbed with the NO_x catalyst 20.

[0057] SO_x absorbed by the SO_x absorbent 17 on the other hand as mentioned above is diffused in the SO_x absorbent 17 in the form of sulfate ion SO₄²⁻, or serves as a sulfate BaSO₄ in the unstable condition. Therefore, when the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SO_x absorbent 17 becomes SUTOIKI or Ricci and an oxygen density falls, SO_x absorbed by the SO_x absorbent 17 will be easily emitted from the SO_x absorbent 17.

[0058] By the way, it turned out that it is checked that heat deterioration arises with time since the SO_x absorbent 17 is exposed to the heat of exhaust gas, and the following phenomena arise according to this heat deterioration. The 1st phenomenon is a problem about SO_x emission of the SO_x absorbent 17. While heat deterioration has not arisen in the SO_x absorbent 17 or heat deterioration is seldom advancing, by having passed the exhaust gas of SUTOIKI or the Ricci air-fuel ratio a short time (for example, 5 or less seconds), SO_x is not emitted to the SO_x absorbent 17 from the SO_x absorbent 17 (if it puts in another way, when extent of heat deterioration is small). About this, these people are checking that SO_x is not emitted from the SO_x absorbent 17 by the duration of Ricci Spike at the time of the Lean Ricci Spike control to which NO_x is made to emit from the NO_x catalyst 20 and which is performed for accumulating, while the SO_x absorbent 17 is not heat-deteriorating.

[0059] However, also when the short-time style of the exhaust gas of SUTOIKI or the Ricci air-fuel ratio is carried out to the SO_x absorbent 17 (if it puts in another way, as extent of heat deterioration will become large), SO_x comes to be emitted from the SO_x absorbent 17, as the heat deterioration of the SO_x absorbent 17 advances. And the amount of SO_x emitted from the SO_x absorbent 17 at this time tends to become large as advance of heat deterioration progresses.

[0060] Moreover, the 2nd phenomenon produced according to the heat deterioration of the SO_x absorbent 17 is a problem about SO_x absorption capacity, and the amount of SO_x(es) which can absorb the SO_x absorbent 17, i.e., SO_x absorption capacity, reduces it as the heat deterioration of the SO_x absorbent 17 advances. Therefore, if the playback stage of the SO_x absorbent 17 is brought forward and playback frequency is not made [many] as the heat deterioration of the SO_x absorbent 17 advances, there is a possibility that playback of the SO_x absorbent 17 may stop meeting the deadline, and the NO_x catalyst 20 may carry out SO_x poisoning.

[0061] So, with the gestalt of this operation, at the time of 1st Ricci Spike immediately after shifting to the Lean Ricci Spike control after playback of the SO_x absorbent 17, the SO_x sensor 24 detected

the SOx concentration of the appearance gas of the SOx absorbent 17, based on the detected SOx concentration, the condition (extent) of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 is judged, and the playback frequency of the SOx absorbent 17 was changed based on the condition of that heat deterioration. In addition, in the gestalt of this operation, modification of the playback frequency of the SOx absorbent 17 is realized by changing a setup of the SOx absorption capacity used as the criterion when judging whether it is the playback stage of the SOx absorbent 17.

[0062] Hereafter, this is explained in full detail. First, regeneration of the SOx absorbent 17 is explained. ECU30 integrates the amount of SOx(es) absorbed by the SOx absorbent 17 from the hysteresis of engine operational status, and the playback stage of the SOx absorbent 17 considers it as the time of the addition value reaching the SOx absorption capacity set up beforehand. Here, the SOx absorption capacity used as the criterion of being a playback stage can be changed based on the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17, and is suitably set up from the heat deterioration judging map mentioned later.

[0063] If it judges with ECU30 being the playback stage of the SOx absorbent 17, regeneration to which SOx is made to emit from the SOx absorbent 17 will be performed. It faces performing regeneration of the SOx absorbent 17. ECU30 substitutes for exhaust gas temperature when [that] the engine operational status at that time is judged to be the engine rotational frequency N from engine load Q/N and a temperature sensor 23 detects as temperature of the SOx absorbent 17.

SUTOIKI or the Ricci conditions that fuel consumption aggravation can emit SOx few most efficiently based on engine operational status and the temperature of the SOx absorbent 17, and the processing time are selected, and it performs by passing only the processing time which selected the exhaust gas of the selected air-fuel ratio conditions to the SOx absorbent 17.

[0064] Moreover, in order to make SOx emit from the SOx absorbent 17, it turns out that it is necessary to make temperature of the SOx absorbent 17 into the elevated temperature beyond predetermined temperature (for example, 550-degreeC), and during regeneration activation of the SOx absorbent 17, ECU30 performs temperature control of exhaust gas temperature, and controls the temperature of the SOx absorbent 17 by the proper means beyond said predetermined temperature (this is hereafter called SOx emission temperature).

[0065] A lot of SOx(es) emitted from the SOx absorbent 17 are contained in the exhaust gas (this is hereafter called playback exhaust air) which flows out of the SOx absorbent 17 at the time of playback of the SOx absorbent 17. Although SOx under playback exhaust air cannot be easily absorbed by the NOx catalyst 20 and it should bypass as it is even if it passes this for the NOx catalyst 20 since this playback exhaust air is SUTOIKI or Ricci at an elevated temperature, there is no security of not being absorbed at all by the NOx catalyst 20. Then, in order to prevent that SOx emitted from the SOx absorbent 17 at the time of regeneration of the SOx absorbent 17 flows into the NOx catalyst 20, he is trying to draw playback exhaust air in a by-path pipe 26 with the gestalt of this operation at the time of regeneration of the SOx absorbent 17.

[0066] While carrying out absorption/emission of NOx in exhaust gas with the NOx catalyst 20, and performing the Lean Ricci Spike control of an air-fuel ratio in order to carry out reduction purification if it explains in full detail, the exhaust gas which was held in the bypass closed position as the exhaust air selector valve 28 showed drawing 1 as a continuous line, therefore flowed out of the SOx absorbent 17 at this time flows into the NOx catalyst 20. And SOx in exhaust gas is absorbed by the SOx absorbent 17, with the NOx catalyst 20, absorption/emission only of NOx in exhaust gas will be carried out, and reduction purification will be carried out.

[0067] Subsequently, when SOx should be emitted from the SOx absorbent 17 (i.e., when performing regeneration of the SOx absorbent 17), Air Fuel Ratio Control is changed from the Lean Ricci Spike control to SUTOIKI or the Ricci control, and the exhaust air selector valve 28 is changed by the bypass open position shown with a broken line in drawing 1 from a bypass closed position, and it is held at coincidence. The playback exhaust air which flowed out of the SOx absorbent 17 by this does not flow in the NOx catalyst 20, but flows in a by-path pipe 26. Therefore, it can prevent certainly that the NOx catalyst 20 carries out SOx poisoning by SOx under playback exhaust air. in addition, SOx in exhaust gas (playback exhaust air) -- unburnt [in exhaust gas] -- you are made to return by HC and CO, and it is set to SO2 and emitted.

[0068] Subsequently, when regeneration of the SOx absorbent 17 should be stopped, Air Fuel Ratio

Control is changed from SUTOIKI or the Ricci control to the Lean Ricci Spike control, and the exhaust air selector valve 28 is changed from a bypass open position to coincidence by the bypass closed position shown as a continuous line in drawing 1.

[0069] Since it has the activity of 3 yuan, the SOx absorbent 17 is made to purify unburnt [these / HC], and CO and NOx considerably in the SOx absorbent 17, although unburnt [HC], and CO and NOx are discharged from the engine body 1 during regeneration of the SOx absorbent 17. Therefore, there is no possibility that unburnt [these / HC], and CO and NOx may be emitted into atmospheric air.

[0070] Next, the judgment procedure of the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 is explained. Drawing 5 is the air-fuel ratio (a close gas air-fuel ratio is called hereafter) of the exhaust gas which flows into the SOx absorbent 17, and drawing showing an example of the SOx concentration (appearance gas SOx concentration is called hereafter) of the exhaust gas which flowed out of the SOx absorbent 17.

[0071] In this drawing, while carrying out the Lean Ricci Spike control of the close gas air-fuel ratio, absorption/emission of NOx is performed in the NOx catalyst 20, and while carrying out elevated-temperature SUTOIKI control of the close gas air-fuel ratio, playback of the SOx absorbent 17 is performed. In addition, in this example, this is repeated by turns in the Lean Ricci Spike control, using SUTOIKI operation duration as Ricci Spike as about 2 seconds, for example for Lean operation duration for 40 seconds to the fixed-speed transit by 60 km/h. On the other hand, an air-fuel ratio is considered as SUTOIKI control at the time of regeneration of the SOx absorbent 17, and the duration makes it time amount longer enough than the Ricci Spike duration at the time of the Lean Ricci Spike control, for example, about 1 hour.

[0072] And when the SOx absorbent 17 is not heat-deteriorating, even if it is carrying out the Lean Ricci Spike control of the close gas air-fuel ratio and Ricci Spike's exhaust gas flows into the SOx absorbent 17, since it is a short time, SOx is not emitted from the SOx absorbent 17, it comes out till the next playback stage of the SOx absorbent 17, and, as for gas SOx concentration, about 0 condition continues.

[0073] However, when the heat deterioration of the SOx absorbent 17 advanced gradually, the Lean Ricci Spike control of the close gas air-fuel ratio is carried out and Ricci Spike's exhaust gas flows into the SOx absorbent 17, the exhaust gas which SOx comes to be emitted from the SOx absorbent 17, consequently contains SOx comes to flow out of the SOx absorbent 17 synchronizing with the time of Ricci Spike.

[0074] Here, appearance gas SOx concentration has the inclination for the time of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 advancing to become high, and it tends to become high gradually as the count of peak value of the appearance gas SOx concentration at the time of each rich spike of Ricci Spike increases. So, with the gestalt of this operation, it was made the thing which detected by the SOx sensor 24 at the time of 1st Ricci Spike immediately after reproducing the SOx absorbent 17 and for which it comes out and the condition (extent of heat deterioration) of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 is judged from the peak value of gas SOx concentration.

[0075] The reason for having considered the stage judging the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 as "the time of 1st Ricci Spike immediately after reproducing the SOx absorbent 17" is as follows. Immediately after playback of the SOx absorbent 17, there are very few amounts of SOx(es) absorbed by the SOx absorbent 17, and SOx must be hard to be emitted. Therefore, immediately after playback being the the best for judging the heat deterioration of the SOx absorbent 17 strictly, and judging the condition of heat deterioration at the stage same each time makes judgment precision improve.

[0076] However, about the stage to judge the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17, I hear that a stage near immediately after playback termination of the SOx absorbent 17 is desirable, there is, and it is not necessarily limited at "the time of 1st Ricci Spike immediately after reproducing the SOx absorbent 17." therefore, for example, a judgment stage -- " -- from immediately after reproducing the SOx absorbent 17 -- counting -- the time of n-th Ricci Spike (n is the natural number) -- " -- ** -- carrying out is also possible. Moreover, it is also possible to count [from], to average the peak value of the appearance gas SOx concentration at the time of Ricci Spike of eye the n-th ** (n+alpha) time [-] immediately after reproducing the SOx absorbent 17,

and to judge the condition of heat deterioration based on the average.

[0077] With reference to the heat deterioration judging [ECU30 is beforehand remembered to be by ROM32 based on the peak value of gas SOx concentration by coming out] map for which it asked as mentioned above, the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 is judged.

[0078] Drawing 6 shows an example of a heat deterioration judging map. In this example It judges with the condition of heat deterioration being level 1 (L1), when peak value dp is $0 \leq dp < d_1$. It judges with the condition of heat deterioration being level 2 (L2), when peak value dp is $d_1 \leq dp < d_2$. When peak value dp is $d_2 \leq dp < d_3$, it judges with the condition of heat deterioration being level 3 (L3), and when peak value dp is $dp \geq d_3$, it judges with the condition of heat deterioration being level 4 (L4). In addition, peak value d is $d_1 < d_2 < d_3 < d_4$ here.

[0079] And the SOx absorption capacity C which serves as a criterion of whether to have reached at the playback stage of the SOx absorbent 17 for every level of heat deterioration beforehand is set up. In C2 and the SOx absorption capacity of level 3 (L3), in this example, C3 and the SOx absorption capacity of level 4 (L4) are [the SOx absorption capacity of level 1 (L1) / C1 and the SOx absorption capacity of level 2 (L2)] C4. In addition, the SOx absorption capacity C is $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$, and the SOx absorption capacity C is small set up here as the level L of heat deterioration goes up.

[0080] And it judges whether the level of the heat deterioration judged after the level of the heat deterioration judged after this SOx absorbent playback and the last SOx absorbent playback was compared, and level changed, when the level of heat deterioration has not changed, SOx absorption capacity is not changed, but when the level of heat deterioration changes, it changes into the SOx absorption capacity corresponding to the level of the heat deterioration judged this time. That is, when the level L of heat deterioration goes up, SOx absorption capacity is made small.

[0081] In addition, it turns out that the amount of SOx(es) emitted from the SOx absorbent 17 is related of the temperature of the SOx absorbent 17 when Ricci Spike's exhaust gas flows into the SOx absorbent 17, and SOx is easy to emit the direction when the temperature of the SOx absorbent 17 is high. Then, in order to make it an error not arise in the level judging of heat deterioration with the temperature of the SOx absorbent 17, the temperature of the SOx absorbent 17 is divided into a predetermined temperature region, the heat deterioration judging map which is equivalent to drawing 6 for every temperature region beforehand is created, and ROM32 is made to memorize.

[0082] In this case, every heat deterioration judging map is made into the same value about the SOx absorption capacity C1, C2, C3, and C4, and it is made to make different only the value of the peak value d1, d2, d3, and d4 which is a threshold which determines the level of heat deterioration for every heat deterioration judging map of each temperature region. It seems that for example, d2 in the heat deterioration judging map of the temperature region containing 450-degreeC is set to 1 ppm, d2 in the heat deterioration judging map of the temperature region containing 550-degreeC is set to 2 ppm, and d2 in the heat deterioration judging map of the temperature region containing 700-degreeC is set to 5 ppm.

[0083] Next, with reference to drawing 7 , the SOx absorbent regeneration running routine in the gestalt of this operation is explained. The flow chart which consists of each step which constitutes this routine is memorized to ROM32 of ECU30, and all processings in each step of a flow chart are performed by CPU34 of ECU30. In addition, this regeneration running routine is performed for every predetermined time.

[0084] <Step 101> First, in step 101, ECU30 computes the amount of SOx(es) absorbed by the SOx absorbent 17 from the operational status of the current engine 1, and integrates the SOx absorbed amount absorbed by the SOx absorbent 17 by current after SOx absorbent regeneration.

[0085] <Step 102>, next ECU30 progress to step 102, and judge whether it is the playback stage of the SOx absorbent 17. That is, it judges with ECU30 being the playback stage of the SOx absorbent 17, when the SOx absorbed amount computed at step 102 has reached the SOx absorption capacity which is a criterion, progresses to step 103, it judges with it not being a playback stage when the SOx absorbed amount computed at step 101 has not reached SOx absorption capacity, and progresses to a return.

[0086] In <step 103> step 103, ECU30 performs SOx absorbent playback control. That is, ECU30 performs temperature control so that exhaust gas temperature may become beyond SOx emission

temperature, it performs Air Fuel Ratio Control so that the air-fuel ratio of exhaust gas may serve as predetermined SUTOIKI or the Ricci conditions, and it performs change control of the exhaust air selector valve 28 so that playback exhaust air may flow to a by-path pipe 26.

[0087] And ECU30 changes the exhaust air selector valve 28 so that exhaust gas may flow for the NOx catalyst 20, and progresses to step 104 while it ends SOx absorbent playback control and shifts Air Fuel Ratio Control of exhaust gas to the Lean Ricci Spike control, when predetermined time activation of the SOx absorbent playback control is carried out.

[0088] In step 104, the <step> 104 ECU detects SOx absorbent temperature with a temperature sensor 23 while detecting the peak value of the appearance gas SOx concentration at the time of 1st Ricci Spike immediately after SOx absorbent playback by the SOx sensor 24. [30]

[0089] <Step 105>, next ECU30 progress to step 105, and judge whether it is necessary to change the SOx absorption capacity used as the criterion of being the playback stage of the SOx absorbent 17. If it explains in full detail, ECU30 will judge [which detected at step 104] in which level it comes out and the condition of the heat deterioration of the current SOx absorbent 17 is based on the peak value of gas SOx concentration with reference to the heat deterioration judging map of the temperature region applicable to the SOx absorbent temperature detected at step 104. Furthermore, the level of the heat deterioration of the present SOx absorbent 17 judges whether it has changed with the level of the heat deterioration judged after the last SOx absorbent playback.

[0090] And when the level of heat deterioration has not changed by this time and last time, in step 105, it judges with having no need of changing SOx absorption capacity, and progresses to a return.

[0091] <Step 106> When having changed with the level of the heat deterioration the level of the heat deterioration judged this time was judged last time on the other hand to be, it judges with it being necessary to change SOx absorption capacity, and progresses to step 106, and ECU30 changes SOx absorption capacity into the SOx absorption capacity corresponding to the level of the heat deterioration judged this time, and progresses to a return. That is, when the level of heat deterioration goes up, SOx absorption capacity is made small. Consequently, when performing this routine next time, in step 102, it will be judged by making SOx absorption capacity after modification into a criterion whether it is the playback stage of the SOx absorbent 17. By this, when the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17 advances, the playback frequency of the SOx absorbent 17 will increase.

[0092] The part which can call the part which performs step 105 among a series of signal processing by ECU30 in the gestalt of this operation a degradation judging means to judge the condition of degradation of the SOx absorbent 17, and performs step 106 can be called playback frequency modification means to change the playback frequency of the SOx absorbent 17.

[0093] Thus, according to the gestalt of this operation, since the playback frequency of the SOx absorbent 17 is changed according to the condition of the heat deterioration of the SOx absorbent 17, playback of the SOx absorbent 17 comes to be performed at a proper stage, and it can prevent certainly that the NOx catalyst 20 carries out SOx poisoning. Consequently, the rate of NOx purification of the NOx catalyst 20 is maintainable in the always high condition.

[0094] Gestalt] of operation of others [[] Although the example applied to the gasoline engine explained this invention with the gestalt of operation mentioned above, of course, this invention is applicable to a diesel power plant. Since it is carried out in the Lean region farther [combustion in a combustion chamber] than SUTOIKI in the case of a diesel power plant, the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SOx absorbent 17 and the NOx catalyst 20 in the usual engine operational status is very Lean, and although absorption of SOx and NOx is performed, emission of SOx and NOx is hardly performed.

[0095] Moreover, the air-fuel ratio of the exhaust gas which flows into the SOx absorbent 17 and the NOx catalyst 20 by making into SUTOIKI or Ricci gaseous mixture supplied to a combustion chamber 3 as mentioned above in the case of the gasoline engine is made into SUTOIKI or Ricci. In the case of a diesel power plant, although SOx and NOx which are absorbed by the SOx absorbent 17 and the NOx catalyst 20 can be made to emit, if gaseous mixture supplied to a combustion chamber is made into SUTOIKI or Ricci, in the case of combustion, there can be the problem of soot being generated and cannot adopt.

[0096] Therefore, in order to make the air-fuel ratio of the flowing exhaust gas into SUTOIKI or

Ricci, and to obtain an engine output, it is necessary when applying this invention to a diesel power plant, to supply a reducing agent (for example, gas oil which is a fuel) into exhaust gas apart from burning a fuel. Also by setting like an intake stroke, an expansion stroke, or an exhaust air line, and subinjecting a fuel in a gas column, supply of the reducing agent to exhaust gas is possible, or possible also by supplying a reducing agent in the flueway of the upstream of the SOx absorbent 17. [0097] In addition, even if it is a diesel power plant, when it has exhaust-gas-recirculation equipment (the so-called EGR equipment), it is possible by introducing exhaust-gas-recirculation gas into a combustion chamber so much to make the air-fuel ratio of exhaust gas into SUTOIKI or Ricci.

[0098]

[Effect of the Invention] The SOx absorbent which emits SOx absorbed when the oxygen density of the exhaust gas which according to the exhaust emission control device of the internal combustion engine concerning this invention absorbs SOx and flows when the air-fuel ratio of the exhaust gas which is arranged in the flueway of the internal combustion engine in which (b) lean combustion is possible, and flows is Lean was low, (b) The NOx absorbent which emits NOx absorbed when the oxygen density of the exhaust gas which absorbs NOx and flows when the air-fuel ratio of the exhaust gas which is arranged in said down-stream flueway and flows rather than said SOx absorbent is Lean was low, An exhaust air Air Fuel Ratio Control means to control the air-fuel ratio of exhaust gas that absorption and emission of NOx in said NOx absorbent should be controlled, (Ha) (d) A playback means to reduce the oxygen density of exhaust gas in order to make SOx emit from said SOx absorbent and to reproduce a SOx absorbent, (e) A SOx concentration detection means to detect the SOx concentration of the exhaust gas in the lower stream of a river of said SOx absorbent when controlling the air-fuel ratio of exhaust gas by said exhaust air Air Fuel Ratio Control means to SUTOIKI or Ricci, (***) A degradation judging means to judge the condition of degradation of said SOx absorbent based on the SOx concentration of the exhaust gas detected with said SOx concentration detection means, (g) by having a playback frequency modification means to change the playback frequency of the SOx absorbent by said playback means according to the condition of degradation of the SOx absorbent judged by said degradation judging means The outstanding effectiveness that it can prevent certainly is done [that can perform playback of a SOx absorbent now at a proper stage, consequently an NOx absorbent carries out SOx poisoning, and] so.

[0099] Moreover, in the exhaust emission control device of said internal combustion engine concerning this invention, when the degradation judging of the SOx absorbent by said degradation judging means is made to be performed at a stage near immediately after playback termination of a SOx absorbent, it is effective in the ability to raise the judgment precision of the degradation condition of a SOx absorbent.

[Translation done.]

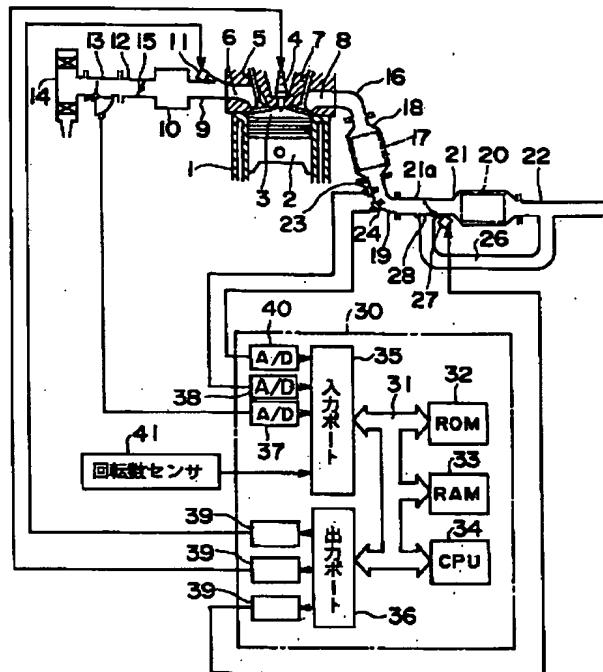
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

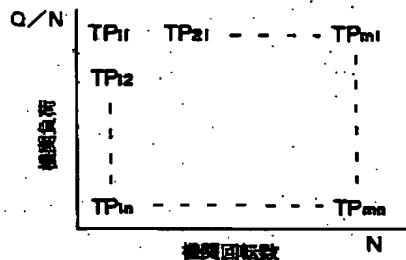
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

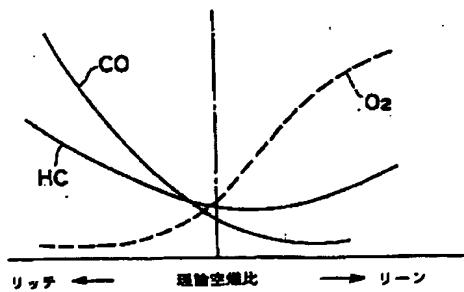
[Drawing 1]



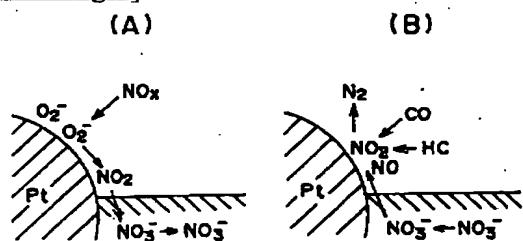
[Drawing 2]



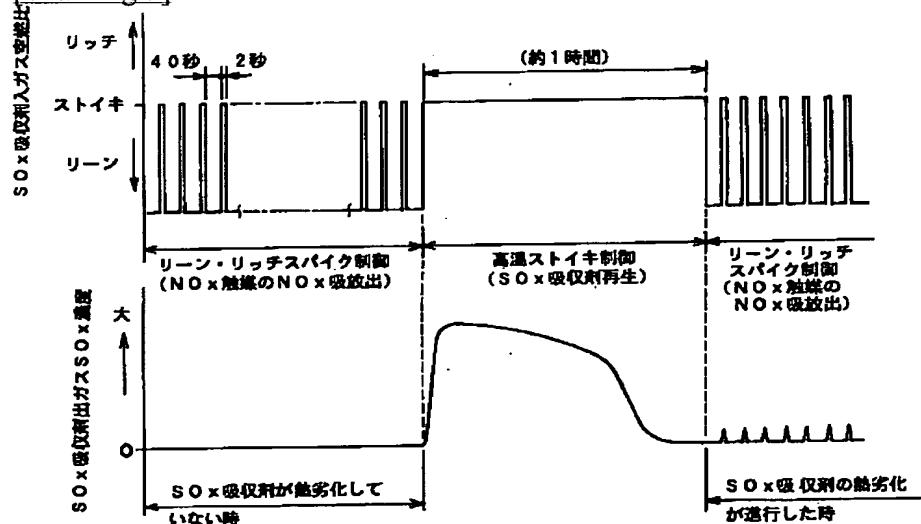
[Drawing 3]



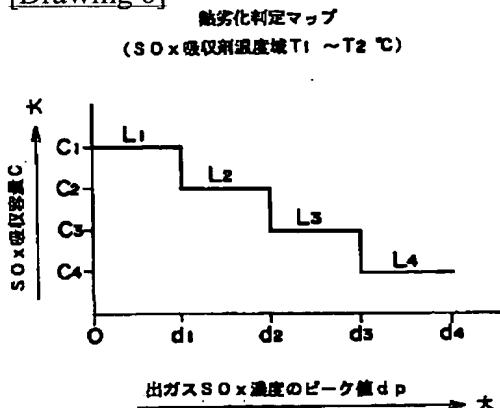
[Drawing 4]



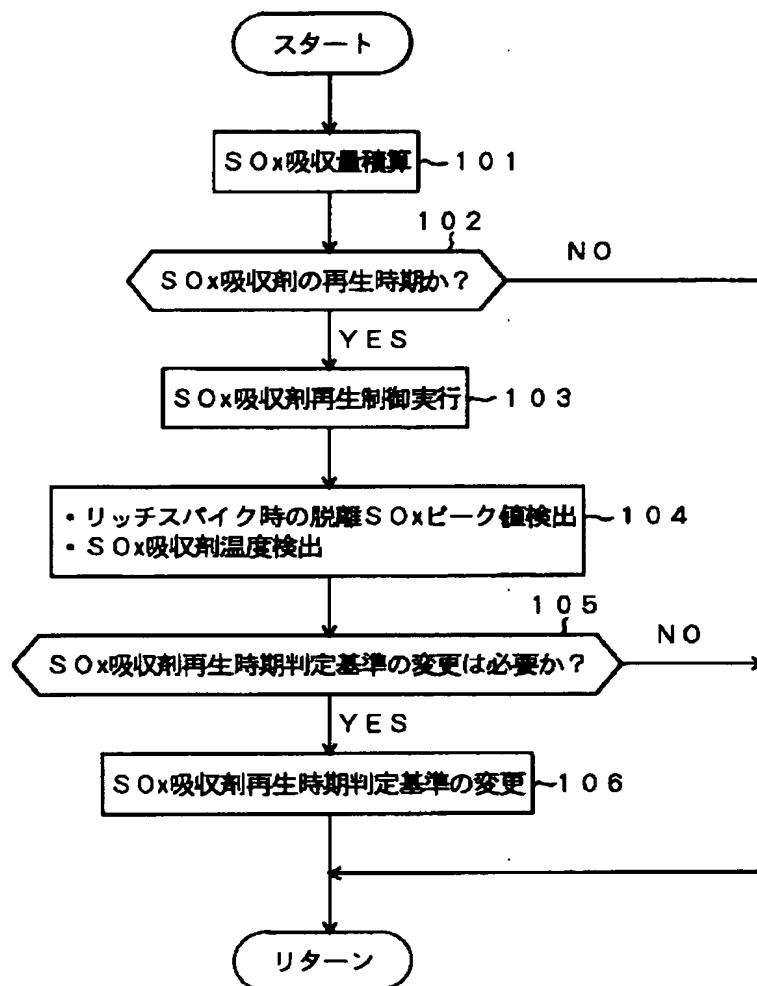
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000230419 A

(43) Date of publication of application: 22.08.00

(51) Int Cl F01N 3/24
F01N 3/08
F01N 3/20
F02D 41/14

(21) Application number: 11030688

(22) Date of filing: 08.02.99

(71) Applicant TOYOTA MOTOR CORP

(72) Inventor: HIROTA SHINYA
TANAKA TOSHIAKI

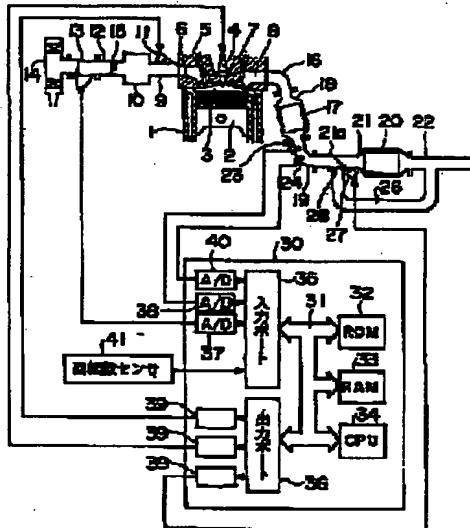
**(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR
INTERNAL COMBUSTION ENGINE**

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To execute a reviving process for the SO_x absorbing agent at an appropriate time in an exhaust emission control device comprising an SO_x absorbing agent upstream of an NO_x catalyst.

SOLUTION: An SO_x sensor 24 and an NO_x catalyst 20 are provided downstream of an SO_x absorbing agent 17. At the time of rich spike immediately after reviving the SO_x absorbing agent 17, the SO_x concentration in the exhaust gas downstream of the SO_x absorbing agent 17 is detected by the SO_x sensor 24. Based on the size of the SO_x concentration, the state (degree) of the thermal deterioration of the SO_x absorbing agent 17 is judged so that frequency of reviving the SO_x absorbing agent 17 is increased according to the progress of the thermal deterioration.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-230419

(P2000-230419A)

(43)公開日 平成12年8月22日(2000.8.22)

(51)Int.Cl.⁷

F 01 N 3/24
3/08
3/20

識別記号

F I

F 01 N 3/24
3/08
3/20

テマコード(参考)

R 3 G 0 9 1
A 3 G 3 0 1
E
C
B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-30688

(22)出願日

平成11年2月8日(1999.2.8)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 広田 信也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 田中 俊明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100089244

弁理士 遠山 勉 (外3名)

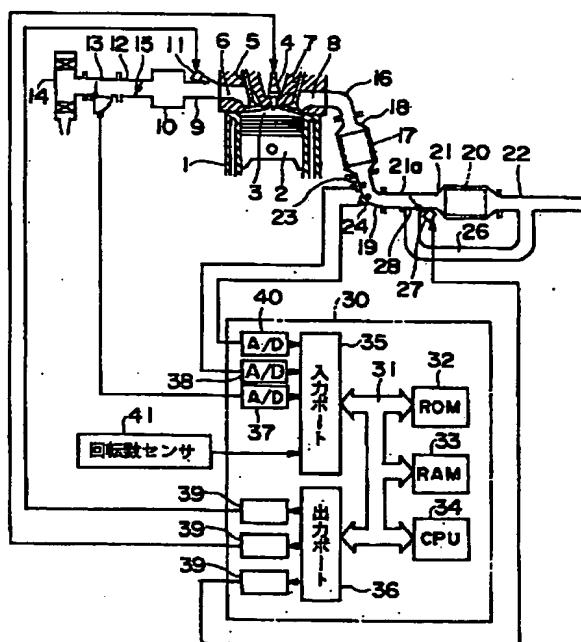
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【課題】 NO_x触媒の上流に SO_x吸収剤を備えた排気浄化装置において、 SO_x吸収剤の再生処理を適正な時期に実行できるようとする。

【解決手段】 SO_x吸収剤17の下流にSO_xセンサ24とNO_x触媒20を設け、 SO_x吸収剤17を再生した直後のリッチスパイク時に、 SO_xセンサ24によって SO_x吸収剤17の下流における排気ガスのSO_xの濃度を検出し、 そのSO_x濃度の大きさに基づいてSO_x吸収剤17の熱劣化の状態(程度)を判定し、 热劣化の進行に応じてSO_x吸収剤17の再生頻度を多くする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにSO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSO_xを放出するSO_x吸収剤と、(ロ) 前記SO_x吸収剤よりも下流の前記排気通路に配置され流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにNO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したNO_xを放出するNO_x吸収剤と、(ハ) 前記NO_x吸収剤におけるNO_xの吸収・放出を制御すべく排気ガスの空燃比を制御する排気空燃比制御手段と、(ニ) 前記SO_x吸収剤からSO_xを放出させてSO_x吸収剤を再生させるべく排気ガスの酸素濃度を低減する再生手段と、を備える内燃機関の排気浄化装置において、

(ホ) 前記排気空燃比制御手段により排気ガスの空燃比をトイキまたはリッチに制御したときの前記SO_x吸収剤の下流における排気ガスのSO_x濃度を検出するSO_x濃度検出手段と、(ヘ) 前記SO_x濃度検出手段で検出した排気ガスのSO_x濃度に基づいて前記SO_x吸収剤の劣化の状態を判定する劣化判定手段と、(ト) 前記劣化判定手段により判定されたSO_x吸収剤の劣化の状態に応じて前記再生手段によるSO_x吸収剤の再生頻度を変更する再生頻度変更手段と、を備えることを特徴とする内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】 前記劣化判定手段によるSO_x吸収剤の劣化判定は、SO_x吸収剤の再生終了直後に近い時期に実行することを特徴とする請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、希薄燃焼可能な内燃機関より排出される排気ガスから窒素酸化物(NO_x)を浄化することができる排気浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希薄燃焼可能な内燃機関より排出される排気ガスからNO_xを浄化する排気浄化装置として、吸蔵還元型NO_x触媒に代表されるNO_x吸収剤がある。NO_x吸収剤は、流入排気ガスの空燃比がリーン(即ち、酸素過剰空気下)のときにNO_xを吸収し、流入排気ガスの酸素濃度が低下したときに吸収したNO_xを放出するものであり、このNO_x吸収剤の一種である吸蔵還元型NO_x触媒は、流入排気ガスの空燃比がリーン(即ち、酸素過剰空気下)のときにNO_xを吸収し、流入排気ガスの酸素濃度が低下したときに吸収したNO_xを放出しN₂に還元する触媒である。

【0003】 この吸蔵還元型NO_x触媒(以下、単に触媒あるいはNO_x触媒ということもある)を希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置すると、リーン空燃比の排気ガスが流れたときには排気ガス中のNO_xが触媒に

吸収され、トイキ(理論空燃比)あるいはリッチ空燃比の排気ガスが流れたときに触媒に吸収されていたNO_xがNO₂として放出され、さらに排気ガス中のHCやCOなどの還元成分によってN₂に還元され、即ちNO_xが浄化される。

【0004】 ところで、一般に、内燃機関の燃料には硫黄分が含まれており、内燃機関で燃料を燃焼すると、燃料中の硫黄分が燃焼してSO₂やSO₃などの硫黄酸化物(SO_x)が発生する。前記吸蔵還元型NO_x触媒は、NO_xの吸収作用を行うのと同じメカニズムで排気ガス中のSO_xの吸収を行うので、内燃機関の排気通路にこのNO_x触媒を配置すると、このNO_x触媒にはNO_xのみならずSO_xも吸収される。

【0005】 ところが、前記NO_x触媒に吸収されたSO_xは時間経過とともに安定な硫酸塩を形成するため、前記NO_x触媒からNO_xの放出・還元を行うのと同じ条件下では、分解、放出されにくく触媒内に蓄積され易い傾向がある。NO_x触媒内のSO_x蓄積量が増大すると、触媒のNO_x吸収容量が減少して排気ガス中のNO_xの除去を十分に行うことができなくなりNO_x浄化効率が低下する。これが所謂SO_x被毒である。

【0006】 そこで、吸蔵還元型NO_x触媒のNO_x浄化能を長期に亘って高く維持するために、NO_x触媒よりも上流に、排気ガス中のSO_xを主に吸収するSO_x吸収剤を配置し、NO_x触媒にSO_xが流れ込まないようにしてSO_x被毒の防止を図った排気浄化装置が開発されている。

【0007】 前記SO_x吸収剤は、流入ガスの空燃比がリーンのときにSO_xを吸収し、流入ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSO_xをSO₂として放出するものであるが、このSO_x吸収剤のSO_x吸収容量にも限りがあるため、SO_x吸収剤がSO_xで飽和する前にSO_x吸収剤からSO_xを放出させる処理、即ち再生処理を実行する必要がある。

【0008】 SO_x吸収剤の再生処理技術については、例えば特許番号第2605580号の特許公報に開示されている。この公報によれば、SO_x吸収剤に吸収されたSO_xを放出させるには、流入排気ガスの空燃比をトイキまたはリッチにして酸素濃度を低下させる必要があり、また、SO_x吸収剤の温度が高い方がSO_xが放出され易いとされている。

【0009】 SO_x吸収剤の再生排気は当然にSO_x濃度が高くなるが、この再生排気は高温でトイキまたはリッチであるので、再生排気をNO_x触媒に流しても再生排気中のSO_xはNO_x触媒に吸収されにくく、そのまま素通りして排出されることとなる。

【0010】 なお、前記公報に開示された再生処理技術では、SO_x吸収剤とNO_x触媒とを接続する排気管から分岐してNO_x触媒を迂回するバイパス通路を設けるとともに、排気ガスをNO_x触媒とバイパス通路のいずれ

に流すか選択的に切り替える排気切替弁を設け、SO_x吸收剤からSO_xを放出させる再生処理実行中は排気切替弁により排気ガスをバイパス通路に流れるようにしてNO_x触媒には流れないようにし、再生処理を実行していない時には排気切替弁により排気ガスをNO_x触媒に流れるようにしてバイパス通路には流れないようにすることによって、NO_x触媒にSO_xが吸収されるのを確実に防止するようにしている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来、SO_x吸收剤の再生時期は、内燃機関から排出されるSO_x量を積算して積算値が設定値になったときとしたり、あるいは内燃機関の運転時間が設定時間に達したときとするなど、いずれにしても内燃機関の運転状態の積算によって再生時期に達したか否かを判定している。

【0012】しかしながら、SO_x吸收剤は常に排気ガスの熱に晒されるため経時的に熱劣化が生じ、この熱劣化の進行によってSO_x吸收剤のSO_x吸収容量が減っていくという現象が生じる。そのため、熱劣化が進行した場合に、実際にはSO_x吸收剤を再生すべき時であるにもかかわらず再生時期に達していないと判定され、SO_x吸收剤の再生が遅れる虞れがあった。

【0013】また、SO_x吸收剤の熱劣化が進行するとSO_x吸收剤からSO_xが放出され易くなることが、以下の事象から本出願人により確認されている。SO_x吸收剤の熱劣化が殆ど進んでいない場合には、NO_x触媒からNO_xを放出させるために排気ガスの空燃比を短時間だけ（スパイク的に）ストイキまたはリッチ（以下、これをリッチスパイクという）にしたときに、その排気ガスがSO_x吸收剤に流れても極めて短時間なためSO_x吸收剤からSO_xは放出されない。しかしながら、SO_x吸收剤の熱劣化が進行した場合には、たとえ短時間といえども前記リッチスパイクの排気ガスがSO_x吸收剤に流れたときに、SO_x吸收剤からSO_xが放出されるようになる。その結果、SO_xがNO_x触媒に流れ込んでSO_x被毒を生じさせる虞れがあった。

【0014】本発明はこのような従来の技術の問題点に鑑みてなされたものであり、本発明が解決しようとする課題は、SO_x吸收剤の再生を適正な時期に実行して、NO_x吸着剤のSO_x被毒を防止することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するために、以下の手段を採用した。本発明は、（イ）希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにSO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSO_xを放出するSO_x吸收剤と、（ロ）前記SO_x吸收剤よりも下流の前記排気通路に配置され流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにNO_xを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したNO_xを放出するNO_x吸

収剤と、（ハ）前記NO_x吸收剤におけるNO_xの吸収・放出を制御すべく排気ガスの空燃比を制御する排気空燃比制御手段と、（ニ）前記SO_x吸收剤からSO_xを放出させてSO_x吸收剤を再生させるべく排気ガスの酸素濃度を低減する再生手段と、を備える内燃機関の排気浄化装置において、（ホ）前記排気空燃比制御手段により排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチに制御したときの前記SO_x吸收剤の下流における排気ガスのSO_x濃度を検出するSO_x濃度検出手段と、（ヘ）前記SO_x濃度

10 検出手段で検出した排気ガスのSO_x濃度に基づいて前記SO_x吸收剤の劣化の状態を判定する劣化判定手段と、（ト）前記劣化判定手段により判定されたSO_x吸收剤の劣化の状態に応じて前記再生手段によるSO_x吸收剤の再生頻度を変更する再生頻度変更手段と、を備えることを特徴とする。

【0016】上述構成からなる本発明の内燃機関の排気浄化装置では、排気空燃比制御手段が排気ガスの空燃比をリーンに制御しているときに排気ガス中のNO_xがNO_x吸收剤に吸収され、排気空燃比制御手段が排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチに制御することにより排気ガスの酸素濃度を低下させているときに、NO_x吸收剤に吸収されたNO_xが放出される。そして、排気空燃比制御手段が排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチに制御しているときに、SO_x濃度検出手段がSO_x吸收剤下流の排気ガスのSO_x濃度を検出し、検出されたSO_x濃度に基づいて劣化判定手段がSO_x吸收剤の劣化状態（劣化程度）を判定する。さらに、劣化判定手段の判定結果に応じて再生頻度変更手段がSO_x吸收剤の再生頻度を変更し、再生手段は変更後の再生頻度でSO_x吸收剤を再生する。これにより、SO_x吸收剤のSO_x吸収容量が劣化によって低下した場合にも、SO_x吸收剤は適正な時期に再生されるようになるとともに、NO_x吸收剤がSO_x被毒するのを防止することができる。

【0017】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、希薄燃焼可能な内燃機関としては、筒内直接噴射式のリーンバーンガソリンエンジンやディーゼルエンジンを例示することができる。

【0018】本発明において、排気ガスの空燃比とは、機関吸気通路及びSO_x吸收剤よりも上流での排気通路40 内に供給された空気及び燃料（炭化水素）の比をいう。

【0019】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、SO_x吸收剤としては、アルミナからなる担体上に銅Cu、鉄Fe、マンガンMn、ニッケルNiのような遷移金属、ナトリウムNa、チタンTiおよびリチウムLiから選ばれた少なくとも一つを担持したものを例示することができる。また、SO_xを硫酸イオンSO₄²⁻の形でSO_x吸收剤内に吸収され易くするために、SO_x吸收剤の担体上に、白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRhのいずれかを担持させるのが好ましい。

【0020】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置にお

いて、NO_x吸収剤としては、吸蔵還元型NO_x触媒を例示することができる。吸蔵還元型NO_x触媒は、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにNO_xを吸収し、流入する排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出し、N₂に還元する触媒である。この吸蔵還元型NO_x触媒は、例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されてなるものを例示することができる。

【0021】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、内燃機関がガソリンエンジンの場合には、排気空燃比制御手段および再生手段は燃焼室に供給される混合気の空燃比を制御する手段により実現可能である。また、内燃機関がディーゼルエンジンの場合には、排気空燃比制御手段および再生手段は、吸気行程または膨張行程または排気行程で燃料を噴射する所謂副噴射を制御する手段、あるいは、SO_x吸収剤よりも上流の排気通路内に還元剤を供給制御する手段により実現可能である。

【0022】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、劣化判定手段によるSO_x吸収剤の劣化状態の判定は、SO_x濃度検出手段により検出されたSO_x濃度が高いほどSO_x吸収剤の劣化が進んでいると判定する。SO_x吸収剤から放出されるSO_x量はSO_x吸収剤の温度にも関係するので、SO_x吸収剤の温度によって判定誤差が生じないようにするのが好ましい。そのためには、例えば、SO_x吸収剤の劣化状態の判定基準となるSO_x濃度をSO_x吸収剤の温度に応じて予め設定しておいてよい。あるいは、SO_x吸収剤が所定の基準温度のときの劣化状態の判定基準となるSO_x濃度を予め設定しておき、SO_x濃度検出手段により検出されたSO_x濃度を基準温度におけるSO_x濃度に補正した上で劣化状態を判定するようにしてもよい。

【0023】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、再生頻度変更手段によるSO_x吸収剤の再生頻度の変更は、例えば、SO_x吸収剤が再生時期に達したか否かの判定基準となるSO_x吸収容量や機関運転時間を変更することにより達成することができる。再生頻度変更手段は、SO_x吸収剤の劣化が大きくなるにしたがって、SO_x吸収剤の再生頻度を多くするよう変更する。

【0024】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置において、劣化判定手段によるSO_x吸収剤の劣化判定は、SO_x吸収剤の再生終了直後に近い時期に実行するのが好ましい。これは次の理由による。SO_x吸収剤の劣化状態が同じ場合であっても、SO_x吸収剤に吸収されているSO_x量が多いほどSO_xを放出し易くなる。したがって、SO_x吸収剤に吸収されているSO_x量が同じ程度

のときにSO_x吸収剤の劣化判定を実行する方が判定精度が高くなり、また、SO_x吸収剤の再生直後は吸収されているSO_x量が極めて少ないためSO_xは放出されにくいはずであるから、これに近い時期にSO_x吸収剤の劣化判定を実行する方が、劣化を厳密に判定することができる。

【0025】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置では、SO_x吸収剤とNO_x吸収剤との間から排気通路を分岐しNO_x吸収剤を迂回して排気ガスを流すバイパス通路を設け、排気ガスをNO_x触媒とバイパス通路のいずれか一方に選択して流す排気流れ切替手段を設け、SO_x吸収剤の再生中は排気ガスをバイパス通路に流し、SO_x吸収剤を再生していないときには排気ガスをNO_x吸収剤に流すようにすることも可能である。このようにすると、SO_x吸収剤の再生排気をNO_x吸収剤に流れないようにすることができる。ただし、このようにバイパス通路や排気流れ切替手段を設けなくても本発明は成立する。

【0026】
20 【発明の実施の形態】以下、本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の一実施の形態を図1から図7の図面に基いて説明する。

【0027】図1は本発明を希薄燃焼可能な車両用ガソリンエンジンに適用した場合の概略構成を示す図である。この図において、符号1は機関本体、符号2はビストン、符号3は燃焼室、符号4は点火栓、符号5は吸気弁、符号6は吸気ポート、符号7は排気弁、符号8は排気ポートを夫々示す。

30 【0028】吸気ポート6は対応する枝管9を介してサージタンク10に連結され、各枝管9には夫々吸気ポート6内に向けて燃料を噴射する燃料噴射弁11が取り付けられている。サージタンク10は吸気ダクト12およびエアプロメータ13を介してエアクリーナ14に連結され、吸気ダクト12内にはスロットル弁15が配置されている。

【0029】一方、排気ポート8は排気マニホールド16を介してSO_x吸収剤17を内蔵したケーシング18に連結され、ケーシング18の出口部は排気管19を介して吸蔵還元型NO_x触媒(NO_x吸収剤)20を内蔵したケーシング21に連結されている。以下、吸蔵還元型NO_x触媒20をNO_x触媒20と略す。このケーシング21は排気管22を介して図示しないマフラーに接続されている。

【0030】ケーシング21の入口部21aと排気管22は、NO_x触媒20を迂回するバイパス管26によって連結されており、バイパス管26の分岐部であるケーシング21の入口部21aには、アクチュエータ27によって弁体が作動される排気切替弁(排気流れ切替手段)28が設けられている。この排気切替弁28はアクチュエータ27によって、図1の実線で示されるように

バイパス管26の入口部を閉鎖し且つNO_x触媒20への入口部を全開にするバイパス閉位置と、図1の破線で示されるようにNO_x触媒20への入口部を閉鎖し且つバイパス管26の入口部を全開にするバイパス開位置のいずれか一方の位置を選択して作動せしめられる。

【0031】エンジンコントロール用の電子制御ユニット(ECU)30はデジタルコンピュータからなり、双方バス31によって相互に接続されたROM(リードオンリメモリ)32、RAM(ランダムアクセスメモリ)33、CPU(セントラルプロセッサユニット)34、入力ポート35、出力ポート36を具備する。エアフロメータ13は吸入空気量に比例した出力電圧を発生し、この出力電圧がAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。

【0032】一方、SO_x吸収剤17の下流の排気管19には、SO_x吸収剤17を出た排気ガスの温度に比例した出力電圧を発生する温度センサ23と、SO_x吸収剤17を出た排気ガスのSO_x濃度に比例した出力電圧を発生するSO_xセンサ(SO_x濃度検出手段)24が取り付けられており、温度センサ23の出力電圧とSO_xセンサ24の出力電圧がそれぞれAD変換器38、40を介して入力ポート35に入力される。また、入力ポート35には機関回転数を表す出力パルスを発生する回転数センサ41が接続されている。出力ポート36は対応する駆動回路39を介して夫々点火栓4および燃料噴射弁11、アクチュエータ27に接続されている。

【0033】このガソリンエンジンでは、例えば次式に基づいて燃料噴射時間TAUが算出される。

$$TAU = TP \cdot K$$

ここで、TPは基本燃料噴射時間を示しており、Kは補正係数を示している。基本燃料噴射時間TPは機関シリンドラ内に供給される混合気の空燃比を理論空燃比とするのに必要な燃料噴射時間を示している。この基本燃料噴射時間TPは予め実験により求められ、機関負荷Q/N(吸入空気量Q/機関回転数N)および機関回転数Nの関数として図2に示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されている。補正係数Kは機関シリンドラ内に供給される混合気の空燃比を制御するための係数であって、K=1.0であれば機関シリンドラ内に供給される混合気は理論空燃比となる。これに対してK<1.0になれば機関シリンドラ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも大きくなり、即ちリーンとなり、K>1.0になれば機関シリンドラ内に供給される混合気の空燃比は理論空燃比よりも小さくなり、即ちリッチとなる。

【0034】この実施の形態のガソリンエンジンでは、機関低中負荷運転領域では補正係数Kの値が1.0よりも小さい値とされてリーン空燃比制御が行われ、機関高負荷運転領域、エンジン始動時の暖機運転時、加速時、及び120km/h以上の定速運転時には補正係数Kの値が1.0とされてストイキ制御が行われ、機関全負荷

運転領域では補正係数Kの値は1.0よりも大きな値とされてリッチ空燃比制御が行われるように設定してある。

【0035】内燃機関では通常、低中負荷運転される頻度が最も高く、したがって運転期間中の大部分において補正係数Kの値が1.0よりも小さくされて、リーン混合気が燃焼せしめられることになる。

【0036】図3は燃焼室3から排出される排気ガス中の代表的な成分の濃度を概略的に示している。この図からわかるように、燃焼室3から排出される排気ガス中の未燃HC、COの濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリッチになるほど増大し、燃焼室3から排出される排気ガス中の酸素O₂の濃度は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンになるほど増大する。

【0037】ケーシング21内に収容されているNO_x触媒20は、例えばアルミナを担体とし、この担体上に例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つと、白金Ptのような貴金属とが担持されてなる。機関吸気通路およびNO_x触媒20より上流の排気通路内に供給された空気および燃料(炭化水素)の比をNO_x触媒20への流入排気ガスの空燃比と称する(以下、排気空燃比と略称する)と、このNO_x触媒20は、排気空燃比がリーンのときにはNO_xを吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出するNO_xの吸放出作用を行う。

【0038】なお、NO_x触媒20より上流の排気通路内に燃料(炭化水素)あるいは空気が供給されない場合には、排気空燃比は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比に一致し、したがってこの場合には、NO_x触媒20は燃焼室3内に供給される混合気の空燃比がリーンのときにはNO_xを吸収し、燃焼室3内に供給される混合気中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出することになる。

【0039】上述のNO_x触媒20を機関排気通路内に配置すればこのNO_x触媒20は実際にNO_xの吸放出作用を行うが、この吸放出作用の詳細なメカニズムについては明かでない部分もある。しかしながら、この吸放出作用は図4に示すようなメカニズムで行われているものと考えられる。次に、このメカニズムについて担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明するが、他の貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類、希土類を用いても同様なメカニズムとなる。

【0040】即ち、流入排気ガスがかなりリーンになると流入排気ガス中の酸素濃度が大巾に増大し、図4(A)に示されるように酸素O₂がO₂⁻又はO²⁻の形で白金Ptの表面に付着する。一方、流入排気ガスに含まれるNOは、白金Ptの表面上でO₂⁻又はO²⁻と反応

し、 NO_2 となる ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$)。

【0041】次いで、生成された NO_2 の一部は、白金Pt上で酸化されつつ NO_x 触媒20内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら、図4(A)に示されるように硝酸イオン NO_3^- の形で NO_x 触媒20内に拡散する。このようにして NO_x が NO_x 触媒20内に吸収される。

【0042】流入排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Ptの表面で NO_2 が生成され、 NO_x 触媒20の NO_x 吸収能力が飽和しない限り、 NO_2 が NO_x 触媒20内に吸収されて硝酸イオン NO_3^- が生成される。

【0043】これに対して、流入排気ガス中の酸素濃度が低下して NO_2 の生成量が低下すると反応が逆方向

($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$)に進み、 NO_x 触媒20内の硝酸イオン NO_3^- が NO_2 または NO の形で NO_x 触媒20から放出される。即ち、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると、 NO_x 触媒20から NO_x が放出されることになる。図3に示されるように、流入排気ガスのリーンの度合いが低くなれば流入排気ガス中の酸素濃度が低下し、したがって流入排気ガスのリーンの度合いを低くすれば NO_x 触媒20から NO_x が放出されることとなる。

【0044】一方、このとき、燃焼室3内に供給される混合気がトイキまたはリッチにされて排気空燃比がトイキまたはリッチになると、図3に示されるように機関からは多量の未燃HC、COが排出され、これら未燃HC、COは、白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} と反応して酸化せしめられる。

【0045】また、排気空燃比がトイキまたはリッチになると流入排気ガス中の酸素濃度が極度に低下するために NO_x 触媒20から NO_2 または NO が放出され、この NO_2 または NO は、図4(B)に示されるように未燃HC、COと反応して還元せしめられて N_2 となる。

【0046】即ち、流入排気ガス中のHC、COは、まず白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} とただちに反応して酸化せしめられ、次いで白金Pt上の酸素 O_2^- 又は O^{2-} が消費されてもまだHC、COが残っていれば、このHC、COによって NO_x 触媒20から放出された NO_x およびエンジンから排出された NO_x が N_2 に還元せしめられる。

【0047】このようにして白金Ptの表面上に NO_2 または NO が存在しなくなると、 NO_x 触媒20から次から次へと NO_2 または NO が放出され、さらに N_2 に還元せしめられる。したがって、排気空燃比をトイキまたはリッチにすると短時間の内に NO_x 触媒20から NO_x が放出されることになる。

【0048】このように、排気空燃比がリーンになると NO_x が NO_x 触媒20に吸収され、排気空燃比をトイキあるいはリッチにすると NO_x が NO_x 触媒20から短時間のうちに放出され、 N_2 に還元される。したがって、大気中への NO_x の排出を阻止することができる。

【0049】ところで、この実施の形態では前述したように、全負荷運転時には燃焼室3内に供給される混合気がリッチとされ、また高負荷運転時、エンジン始動時の暖機運転時、加速時、及び120km/h以上の定速運転時には混合気が理論空燃比とされ、低中負荷運転時には混合気がリーンとされるので、低中負荷運転時に排気ガス中の NO_x が NO_x 触媒20に吸収され、全負荷運転時及び高負荷運転時に NO_x 触媒20から NO_x が放出され還元されることになる。しかしながら、全負荷運転あるいは高負荷運転の頻度が少なく、低中負荷運転の頻度が多くその運転時間が長ければ、 NO_x の放出・還元が間に合わなくななり、 NO_x 触媒20の NO_x の吸収能力が飽和して NO_x を吸収できなくなってしまう。

【0050】そこで、この実施の形態では、リーン混合気の燃焼が行われている場合、即ち中低負荷運転を行っているときには、比較的に短い周期でスパイク的(短時間)にトイキまたはリッチ混合気の燃焼が行われるよう混合気の空燃比を制御し、短周期的に NO_x の放出・還元を行っている。このように NO_x の吸放出のために、排気空燃比(この実施の形態では混合気の空燃比)が比較的に短い周期で「リーン」と「スパイク的なトイキまたはリッチ(以下、これをリッチスパイクという)」を交互に繰り返さるように制御することを、以下の説明ではリーン・リッチスパイク制御と称す。

【0051】一方、燃料には硫黄(S)が含まれており、燃料中の硫黄が燃焼すると SO_2 や SO_3 などの硫酸化物(SO_x)が発生し、 NO_x 触媒20は排気ガス中のこれら SO_x も吸収する。 NO_x 触媒20の SO_x 吸収メカニズムは NO_x 吸収メカニズムと同じであると考えられる。即ち、 NO_x の吸収メカニズムを説明したときと同様に担体上に白金PtおよびバリウムBaを担持させた場合を例にとって説明すると、前述したように、排気空燃比がリーンのときには、酸素 O_2^- が O_2^- 又は O^{2-} の形で NO_x 触媒20の白金Ptの表面に付着しており、流入排気ガス中の SO_x (例えば SO_2)は白金Ptの表面上で酸化されて SO_3 となる。

【0052】その後、生成された SO_3 は、白金Ptの表面で更に酸化されながら NO_x 触媒20内に吸収されて酸化バリウムBaOと結合し、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で NO_x 触媒20内に拡散し硫酸塩BaSO₄を生成する。この硫酸塩BaSO₄は安定していて分解しづらく、流入排気ガスの空燃比をリッチにしても分解されずに NO_x 触媒20内に残ってしまう。したがって、時間経過に伴い NO_x 触媒20内のBaSO₄の生成量が増大すると NO_x 触媒20の吸収に関与できるBaOの量が減少して NO_x の吸収能力が低下してしまう。これが即ち SO_x 被毒である。

【0053】そこで、この実施の形態では NO_x 吸収剤20に SO_x が流入しないように、流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに SO_x を吸収し流入する排気ガ

スの酸素濃度が低いときに吸収したSO_xを放出するSO_x吸収剤17を、NO_x吸収剤20よりも上流に配置しているのである。このSO_x吸収剤17は、SO_x吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにはSO_xと共にNO_xも吸収するが、流入する排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチにし酸素濃度が低くなると吸収したSO_xばかりでなくNO_xも放出する。

【0054】前述したように、NO_x触媒20ではSO_xが吸収されると安定した硫酸塩BaSO₄が生成され、その結果、NO_x触媒20に流入する排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチにしてもSO_xがNO_x触媒20から放出されなくなる。したがって、SO_x吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチにしたときにSO_x吸収剤17からSO_xが放出されるようになるためには、吸収したSO_xが硫酸イオンSO₄²⁻の形でSO_x吸収剤17内に存在するようにするか、あるいは、硫酸塩BaSO₄が生成されたとしても硫酸塩BaSO₄が安定しない状態でSO_x吸収剤17に存在するようになることが必要となる。これを可能とするSO_x吸収剤17としては、アルミナからなる担体上に銅Cu、鉄Fe、マンガンMn、ニッケルNiのような遷移金属、ナトリウムNa、チタンTiおよびリチウムLiから選ばれた少なくとも一つを担持したSO_x吸収剤17を用いることができる。

【0055】このSO_x吸収剤17では、SO_x吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに排気ガス中のSO₂がSO_x吸収剤17の表面で酸化されつつ硫酸イオンSO₄²⁻の形でSO_x吸収剤17内に吸収され、次いでSO_x吸収剤17内に拡散される。この場合、SO_x吸収剤17の担体上に白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRhのうちのいずれかを担持させておくとSO₂がSO₄²⁻の形で白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh上に吸着し易くなり、かくしてSO₂は硫酸イオンSO₄²⁻の形でSO_x吸収剤17内に吸収され易くなる。したがって、SO₂の吸収を促進するためにはSO_x吸収剤17の担体上に白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRhのいずれかを担持させることが好ましい。

【0056】このSO_x吸収剤17をNO_x触媒20の上流に配置すると、SO_x吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比がリーンになると排気ガス中のSO_xがSO_x吸収剤17に吸収され、したがって、下流のNO_x触媒20にはSO_xが流れ込まなくなり、NO_x触媒20では排気ガス中のNO_xのみが吸収されることになる。

【0057】一方、前述したようにSO_x吸収剤17に吸収されたSO_xは硫酸イオンSO₄²⁻の形でSO_x吸収剤17に拡散しているか、あるいは不安定な状態で硫酸塩BaSO₄となっている。したがって、SO_x吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比がストイキまたはリッチになって酸素濃度が低下するとSO_x吸収剤17に吸収されているSO_xがSO_x吸収剤17から容易に放出され

ることになる。

【0058】ところで、SO_x吸収剤17は排気ガスの熱に晒されるため経時に熱劣化が生じることが確認されており、この熱劣化によって次のような現象が生じることがわかった。その第1の現象は、SO_x吸収剤17のSO_x放出に関する問題である。SO_x吸収剤17に熱劣化が生じていないか、熱劣化が余り進行していないとき（換言すれば、熱劣化の程度が小さいとき）には、SO_x吸収剤17にストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを短時間（例えば5秒以下）流したのではSO_x吸収剤17からSO_xは放出されない。これについては、本願人は、SO_x吸収剤17が熱劣化していないときに、NO_x触媒20からNO_xを放出させるために行うリーン・リッチスパイク制御のときのリッチスパイクの継続時間ではSO_x吸収剤17からSO_xが放出されないと確認している。

【0059】しかしながら、SO_x吸収剤17の熱劣化が進行するにしたがって（換言すると、熱劣化の程度が大きくなるにしたがって）、SO_x吸収剤17にストイキまたはリッチ空燃比の排気ガスを短時間流した場合にもSO_x吸収剤17からSO_xが放出されるようになる。しかも、このときにSO_x吸収剤17から放出されるSO_xの量は、熱劣化の進行が進むにしたがって大きくなる傾向がある。

【0060】また、SO_x吸収剤17の熱劣化によって生じる第2の現象は、SO_x吸収容量に関する問題であり、SO_x吸収剤17の熱劣化が進行するにしたがって、SO_x吸収剤17が吸収可能なSO_x量、即ちSO_x吸収容量が低減していく。そのため、SO_x吸収剤17の熱劣化が進行するにしたがってSO_x吸収剤17の再生時期を早め、再生頻度を多くしていかないと、SO_x吸収剤17の再生が間に合わなくななり、NO_x触媒20がSO_x被毒する虞れがある。

【0061】そこで、この実施の形態では、SO_x吸収剤17の再生後にリーン・リッチスパイク制御に移行した直後の第1回目のリッチスパイク時に、SO_x吸収剤17の出ガスのSO_x濃度をSO_xセンサ24によって検出し、検出されたSO_x濃度に基づいてSO_x吸収剤17の熱劣化の状態（程度）を判定し、その熱劣化の状態に基づいてSO_x吸収剤17の再生頻度を変更するようにした。尚、この実施の形態においては、SO_x吸収剤17の再生頻度の変更は、SO_x吸収剤17の再生時期か否かを判定するときの判定基準となるSO_x吸収容量の設定を変更することにより実現する。

【0062】以下、これについて詳述する。まず、SO_x吸収剤17の再生処理について説明する。SO_x吸収剤17の再生時期は、ECU30が、エンジンの運転状態の履歴からSO_x吸収剤17に吸収されたSO_x量を積算し、その積算値が予め設定しておいたSO_x吸収容量に達したときとする。ここで、再生時期か否かの判定基準

となるSO_x吸収容量は、SO_x吸収剤17の熱劣化の状態に基づいて変更し得るものであり、後述する熱劣化判定マップから適宜設定される。

【0063】ECU30は、SO_x吸収剤17の再生時期であると判定すると、SO_x吸収剤17からSO_xを放出させる再生処理を実行する。SO_x吸収剤17の再生処理を実行するに際し、ECU30は、機関回転数Nと機関負荷Q/Nからその時の機関運転状態を判断し、また、温度センサ23で検出したその時の排気ガス温度をSO_x吸収剤17の温度として代用して、機関運転状態とSO_x吸収剤17の温度に基づき燃費悪化が少なく最も効率的にSO_xを放出できるストイキまたはリッチ条件および処理時間を選定し、選定した空燃比条件の排気ガスを選定した処理時間だけSO_x吸収剤17に流すことにより実行する。

【0064】また、SO_x吸収剤17からSO_xを放出させるには、SO_x吸収剤17の温度を所定温度（例えば、550°C）以上の高温にする必要があることがわかつており、ECU30は、SO_x吸収剤17の再生処理実行中、適宜の手段によって排気ガス温度の温度制御を行い、SO_x吸収剤17の温度を前記所定温度（以下、これをSO_x放出温度という）以上に制御する。

【0065】SO_x吸収剤17の再生時にSO_x吸収剤17から流出する排気ガス（以下、これを再生排気といふ）にはSO_x吸収剤17から放出された多量のSO_xが含まれている。この再生排気は高温でストイキまたはリッチであるため、これをNO_x触媒20に流しても再生排気中のSO_xはNO_x触媒20に吸収されにくく、そのまま素通りするはずであるが、NO_x触媒20に全く吸収されないという保障はない。そこで、この実施の形態では、SO_x吸収剤17の再生処理時にSO_x吸収剤17から放出されたSO_xがNO_x触媒20に流入するのを阻止するために、SO_x吸収剤17の再生処理時には再生排気をバイパス管26内に導くようにしている。

【0066】詳述すると、排気ガス中のNO_xをNO_x触媒20で吸放出し還元浄化するために空燃比のリーン・リッチスパイク制御を実行しているときには、排気切替弁28が図1において実線で示すようにバイパス閉位置に保持され、したがって、このときにはSO_x吸収剤17から流出した排気ガスはNO_x触媒20に流入する。そして、排気ガス中のSO_xはSO_x吸収剤17に吸収され、排気ガス中のNO_xのみがNO_x触媒20で吸放出されて、還元浄化されることになる。

【0067】次いで、SO_x吸収剤17からSO_xを放出すべきとき、即ちSO_x吸収剤17の再生処理を実行するときには、空燃比制御はリーン・リッチスパイク制御からストイキまたはリッチ制御に切り替えられ、同時に排気切替弁28がバイパス閉位置から図1において破線で示すバイパス開位置に切り替えられ保持される。これによりSO_x吸収剤17から流出した再生排気はNO_x触

媒20内には流入せず、バイパス管26内に流入する。したがって、NO_x触媒20が再生排気中のSO_xによってSO_x被毒するのを確実に阻止することができる。

尚、排気ガス（再生排気）中のSO_xは排気ガス中の未燃HC、COによって還元せしめられ、SO₂となって放出される。

【0068】次いで、SO_x吸収剤17の再生処理を停止すべきときには、空燃比制御がストイキまたはリッチ制御からリーン・リッチスパイク制御に切り替えられ、

10 同時に、排気切替弁28がバイパス閉位置から図1において実線で示すバイパス閉位置に切り替えられる。

【0069】SO_x吸収剤17の再生処理中には、機関本体1から未燃HC、COおよびNO_xが排出されるが、SO_x吸収剤17は三元活性を有しているのでこれら未燃HC、COおよびNO_xはSO_x吸収剤17においてかなり浄化せしめられる。したがって、これら未燃HC、COおよびNO_xが大気中に放出される虞れがない。

【0070】次に、SO_x吸収剤17の熱劣化の状態の20 判定手順について説明する。図5は、SO_x吸収剤17に流入する排気ガスの空燃比（以下、入ガス空燃比と称す）と、SO_x吸収剤17から流出した排気ガスのSO_x濃度（以下、出ガスSO_x濃度と称す）の一例を示す図である。

【0071】この図において、入ガス空燃比をリーン・リッチスパイク制御しているときにNO_x触媒20においてNO_xの吸放出が行われ、入ガス空燃比を高温ストイキ制御しているときにSO_x吸収剤17の再生が行われる。尚、この例では、リーン・リッチスパイク制御に

30 おいては、例えば60km/hでの定速走行でリーン運転継続時間を40秒、リッチスパイクとしてのストイキ運転継続時間を2秒程度としてこれを交互に繰り返す。一方、SO_x吸収剤17の再生処理時は空燃比をストイキ制御とし、その継続時間はリーン・リッチスパイク制御の時のリッチスパイク継続時間よりも十分に長い時間、例えば約1時間としている。

【0072】そして、SO_x吸収剤17が熱劣化していない場合には、入ガス空燃比をリーン・リッチスパイク制御してSO_x吸収剤17にリッチスパイクの排気

40 ガスが流入しても、短時間であるためSO_x吸収剤17からSO_xが放出されることなく、SO_x吸収剤17の次回再生時期まで出ガスSO_x濃度はほぼ零の状態が続く。

【0073】しかしながら、SO_x吸収剤17の熱劣化が徐々に進行していくと、入ガス空燃比をリーン・リッチスパイク制御してSO_x吸収剤17にリッチスパイクの排気ガスが流入したときに、SO_x吸収剤17からSO_xが放出されるようになり、その結果、SO_xを含む排気ガスがリッチスパイク時に同期してSO_x吸収剤17から流出するようになる。

【0074】ここで、出ガスSO_x濃度は、SO_x吸収剤17の熱劣化が進行しているときほど高くなる傾向があり、また、各リッチスパイク時における出ガスSO_x濃度のピーク値は、リッチスパイクの回数が増えるにしたがって徐々に高くなる傾向がある。そこで、この実施の形態では、SO_x吸収剤17を再生した直後の第1回目のリッチスパイク時にSO_xセンサ24によって検出した出ガスSO_x濃度のピーク値からSO_x吸収剤17の熱劣化の状態（熱劣化の程度）を判定することにした。

【0075】SO_x吸収剤17の熱劣化の状態を判定する時期を「SO_x吸収剤17を再生した直後の第1回目のリッチスパイク時」とした理由は次の通りである。SO_x吸収剤17の再生直後は、SO_x吸収剤17に吸収されているSO_x量が極めて少なく、SO_xは放出されにくいはずである。したがって、SO_x吸収剤17の熱劣化を厳密に判定するには再生直後が一番最適であり、毎回同じ時期に熱劣化の状態を判定するのが判定精度を向上させることになる。

【0076】ただし、SO_x吸収剤17の熱劣化の状態を判定する時期については、SO_x吸収剤17の再生終了直後に近い時期が好ましいということであって、必ずしも「SO_x吸収剤17を再生した直後の第1回目のリッチスパイク時」に限定されるものではない。したがって、例えば、判定時期を「SO_x吸収剤17を再生した直後から数えて第n回目のリッチスパイク時（nは自然数）」とすることも可能である。また、SO_x吸収剤17を再生した直後から数えて第n回目～第(n+α)回目のリッチスパイク時の出ガスSO_x濃度のピーク値を平均し、その平均値に基づいて熱劣化の状態を判定することも可能である。

【0077】前述のようにして求めた出ガスSO_x濃度のピーク値に基づいて、ECU30は、予めROM32に記憶されている熱劣化判定マップを参照して、SO_x吸収剤17の熱劣化の状態を判定する。

【0078】図6は、熱劣化判定マップの一例を示しており、この例では、ピーク値d_pが $0 \leq d_p < d_1$ のときには熱劣化の状態がレベル1（L1）であると判定し、ピーク値d_pが $d_1 \leq d_p < d_2$ のときには熱劣化の状態がレベル2（L2）であると判定し、ピーク値d_pが $d_2 \leq d_p < d_3$ のときには熱劣化の状態がレベル3（L3）であると判定し、ピーク値d_pが $d_p \geq d_3$ のときには熱劣化の状態がレベル4（L4）であると判定する。尚、ここで、ピーク値d_pは、 $d_1 < d_2 < d_3 < d_4$ である。

【0079】そして、予め、熱劣化のレベル毎に、SO_x吸収剤17の再生時期に達したか否かの判定基準となるSO_x吸収容量Cを設定しておく。この例では、レベル1（L1）のSO_x吸収容量はC1、レベル2（L2）のSO_x吸収容量はC2、レベル3（L3）のSO_x吸収容量はC3、レベル4（L4）のSO_x吸収容量はC4になっている。尚、ここで、SO_x吸収容量Cは、C1>C2>C3

>C4であり、熱劣化のレベルLが上がるにしたがって、SO_x吸収容量Cは小さく設定されている。

【0080】そして、今回のSO_x吸収剤再生後に判定された熱劣化のレベルと前回のSO_x吸収剤再生後に判定された熱劣化のレベルとを比較してレベルが変わったか否かを判定し、熱劣化のレベルが変わっていないときにはSO_x吸収容量を変更せず、熱劣化のレベルが変わったときには、今回判定された熱劣化のレベルに対応したSO_x吸収容量に変更する。即ち、熱劣化のレベルLが上がったときにはSO_x吸収容量を小さくする。

【0081】なお、リッチスパイクの排気ガスがSO_x吸収剤17に流入したときにSO_x吸収剤17から放出されるSO_x量はSO_x吸収剤17の温度とも関係があり、SO_x吸収剤17の温度が高い方がSO_xが放出され易いことがわかっている。そこで、SO_x吸収剤17の温度によって熱劣化のレベル判定に誤差が生じないようにするために、SO_x吸収剤17の温度を所定の温度域に分割し、予め各温度域ごとに図6に相当する熱劣化判定マップを作成しROM32に記憶させておく。

【0082】この場合、SO_x吸収容量C1、C2、C3、C4についてどの熱劣化判定マップでも同じ値とし、熱劣化のレベルを決定するしきい値であるピーク値d₁、d₂、d₃、d₄の値だけを各温度域の熱劣化判定マップ毎に相違させるようとする。例えば、450°Cを含む温度域の熱劣化判定マップにおけるd₂を1ppmとし、550°Cを含む温度域の熱劣化判定マップにおけるd₂を2ppmとし、700°Cを含む温度域の熱劣化判定マップにおけるd₂を5ppmとする如くである。

【0083】次に、図7を参照して、この実施の形態におけるSO_x吸収剤再生処理実行ルーチンを説明する。このルーチンを構成する各ステップからなるフローチャートはECU30のROM32に記憶しており、フローチャートの各ステップにおける処理は総てECU30のCPU34によって実行される。なお、この再生処理実行ルーチンは所定時間毎に実行される。

【0084】<ステップ101>まず、ECU30は、ステップ101において、現在のエンジン1の運転状態からSO_x吸収剤17に吸収されるSO_x量を算出し、SO_x吸収剤再生処理後から現在までにSO_x吸収剤17に吸収されたSO_x吸収量を積算する。

【0085】<ステップ102>次に、ECU30は、ステップ102に進み、SO_x吸収剤17の再生時期か否かを判定する。即ち、ステップ102で算出したSO_x吸収量が判定基準であるSO_x吸収容量に達している場合には、ECU30は、SO_x吸収剤17の再生時期であると判定してステップ103に進み、ステップ101で算出したSO_x吸収量がSO_x吸収容量に達していない場合には再生時期ではないと判定してリターンに進む。

【0086】<ステップ103>ステップ103において、ECU30は、SO_x吸収剤再生制御を実行する。

即ち、ECU30は、排気ガス温度がSOx放出温度以上になるように温度制御を実行し、排気ガスの空燃比が所定のストイキまたはリッチ条件となるように空燃比制御を実行し、再生排気がバイパス管26に流れるように排気切替弁28の切り替え制御を実行する。

【0087】そして、ECU30は、SOx吸收剤再生制御を所定時間実行したときにSOx吸收剤再生制御を終了して、排気ガスの空燃比制御をリーン・リッチスパイク制御に移行するとともに、排気ガスがNOx触媒20に流れるように排気切替弁28を切り替えて、ステップ104に進む。

【0088】<ステップ104>ECU30は、ステップ104において、SOxセンサ24によってSOx吸收剤再生直後の第1回目のリッチスパイク時の出ガスSOx濃度のピーク値を検出するとともに、温度センサ23によってSOx吸收剤温度を検出する。

【0089】<ステップ105>次に、ECU30は、ステップ105に進み、SOx吸收剤17の再生時期か否かの判定基準となるSOx吸收容量を変更する必要があるか否かを判定する。詳述すると、ECU30は、ステップ104で検出したSOx吸收剤温度に該当する温度域の熱劣化判定マップを参照して、ステップ104で検出した出ガスSOx濃度のピーク値に基づいて、現在のSOx吸收剤17の熱劣化の状態がどのレベルにあるかを判定する。さらに、現在のSOx吸收剤17の熱劣化のレベルが、前回のSOx吸收剤再生後に判定した熱劣化のレベルと変わっているか否かを判定する。

【0090】そして、今回と前回で熱劣化のレベルが変わっていない場合には、ステップ105において、SOx吸收容量を変更する必要なしと判定してリターンに進む。

【0091】<ステップ106>一方、今回判定された熱劣化のレベルが前回判定された熱劣化のレベルと変わっている場合には、SOx吸收容量を変更する必要があると判定してステップ106に進み、ECU30は、SOx吸收容量を今回判定された熱劣化のレベルに対応するSOx吸收容量に変更してリターンに進む。即ち、熱劣化のレベルが上がったときにはSOx吸收容量を小さくする。その結果、次回本ルーチンを実行するときには、ステップ102において変更後のSOx吸收容量を判定基準としてSOx吸收剤17の再生時期か否かが判定されることになる。これにより、SOx吸收剤17の熱劣化の状態が進行したときには、SOx吸收剤17の再生頻度が多くなることになる。

【0092】この実施の形態においてECU30による一連の信号処理のうちステップ105を実行する部分は、SOx吸收剤17の劣化の状態を判定する劣化判定手段ということができ、ステップ106を実行する部分は、SOx吸收剤17の再生頻度を変更する再生頻度変更手段ということができる。

【0093】このように、この実施の形態によれば、SOx吸收剤17の熱劣化の状態に応じてSOx吸收剤17の再生頻度を変更するので、SOx吸收剤17の再生が適正な時期に実行されるようになり、NOx触媒20がSOx被毒するのを確実に阻止することができる。その結果、NOx触媒20のNOx浄化率を常に高い状態に維持することができる。

【0094】【他の実施の形態】前述した実施の形態では本発明をガソリンエンジンに適用した例で説明したが、本発明をディーゼルエンジンに適用することができることは勿論である。ディーゼルエンジンの場合は、燃焼室での燃焼がストイキよりもはるかにリーン域で行われるので、通常の機関運転状態ではSOx吸收剤17およびNOx触媒20に流入する排気ガスの空燃比は非常にリーンであり、SOxおよびNOxの吸収は行われるもの、SOxおよびNOxの放出が行われることは殆どない。

【0095】また、ガソリンエンジンの場合には、前述したように燃焼室3に供給する混合気をストイキあるいはリッチにすることによりSOx吸收剤17およびNOx触媒20に流入する排気ガスの空燃比をストイキあるいはリッチにし、SOx吸收剤17やNOx触媒20に吸収されているSOxやNOxを放出させることができるが、ディーゼルエンジンの場合には、燃焼室に供給する混合気をストイキあるいはリッチにすると燃焼の際に煤が発生するなどの問題があり採用することはできない。

【0096】したがって、本発明をディーゼルエンジンに適用する場合、流入する排気ガスの空燃比をストイキあるいはリッチにするために、機関出力を得るために燃料を燃焼するのとは別に、還元剤（例えば燃料である軽油）を排気ガス中に供給する必要がある。排気ガスへの還元剤の供給は、吸気行程や膨張行程や排気行程において気筒内に燃料を副噴射することによっても可能であるし、あるいは、SOx吸收剤17の上流の排気通路内に還元剤を供給することによっても可能である。

【0097】尚、ディーゼルエンジンであっても排気再循環装置（所謂、EGR装置）を備えている場合には、排気再循環ガスを多量に燃焼室に導入することによって、排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチにすることが可能である。

【0098】【発明の効果】本発明に係る内燃機関の排気浄化装置によれば、（イ）希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に配置され流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにSOxを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したSOxを放出するSOx吸收剤と、（ロ）前記SOx吸收剤よりも下流の前記排気通路に配置され流入する排気ガスの空燃比がリーンのときにNOxを吸収し流入する排気ガスの酸素濃度が低いときに吸収したNOxを放出するNOx吸收剤と、（ハ）前記NOx吸收剤における

るNO_xの吸收・放出を制御すべく排気ガスの空燃比を制御する排気空燃比制御手段と、(ニ)前記SO_x吸収剤からSO_xを放出させてSO_x吸収剤を再生させるべく排気ガスの酸素濃度を低減する再生手段と、(ホ)前記排気空燃比制御手段により排気ガスの空燃比をストイキまたはリッチに制御したときの前記SO_x吸収剤の下流における排気ガスのSO_x濃度を検出するSO_x濃度検出手段と、(ヘ)前記SO_x濃度検出手段で検出した排気ガスのSO_x濃度に基づいて前記SO_x吸収剤の劣化の状態を判定する劣化判定手段と、(ト)前記劣化判定手段により判定されたSO_x吸収剤の劣化の状態に応じて前記再生手段によるSO_x吸収剤の再生頻度を変更する再生頻度変更手段と、を備えることにより、SO_x吸収剤の再生を適正な時期に実行することができるようになり、その結果、NO_x吸収剤がSO_x被毒するのを確実に防止することができるという優れた効果が奏される。

【0099】また、本発明に係る前記内燃機関の排気浄化装置において、前記劣化判定手段によるSO_x吸収剤の劣化判定を、SO_x吸収剤の再生終了直後に近い時期に実行するようにした場合には、SO_x吸収剤の劣化状態の判定精度を高めることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る内燃機関の排気浄化装置の一実施の形態の概略構成図である。

【図2】 基本燃料噴射時間のマップの一例を示す図で*

*ある。

【図3】 機関から排出される排気ガス中の未燃HC、COおよび酸素の濃度を概略的に示す線図である。

【図4】 吸収還元型NO_x触媒のNO_x吸放出作用を説明するための図である。

【図5】 前記実施の形態におけるSO_x吸収剤出ガスSO_x濃度の変化の一例を示す図である。

【図6】 前記実施の形態における熱劣化判定マップの一例を示す図である。

【図7】 前記実施の形態のSO_x吸収剤再生処理実行ルーチンである。

【符号の説明】

1 機関本体 (内燃機関)

3 燃焼室

4 点火栓

11 燃料噴射弁

16, 22 排気管 (排気通路)

17 SO_x吸収剤

20 吸収還元型NO_x触媒 (NO_x吸収剤)

23 温度センサ

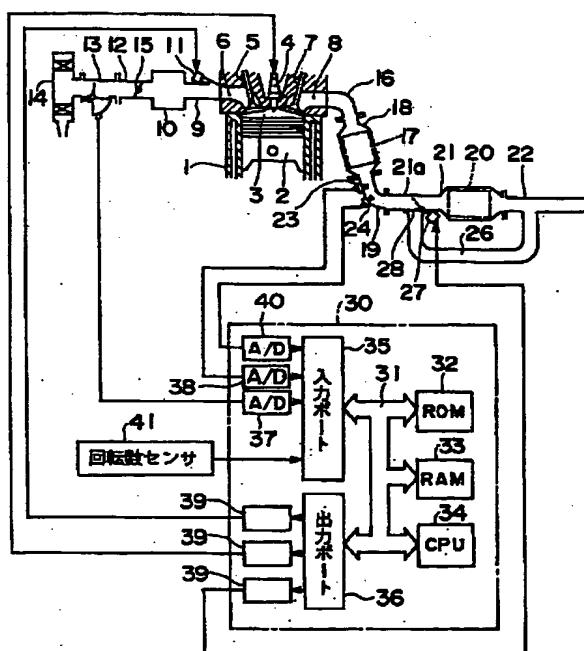
24 SO_xセンサ (SO_x濃度検出手段)

26 バイパス管

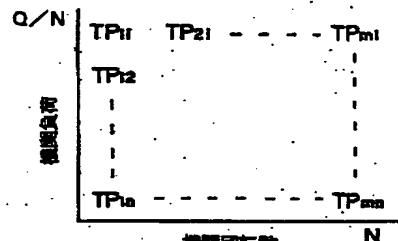
28 排気切替弁

30 ECU

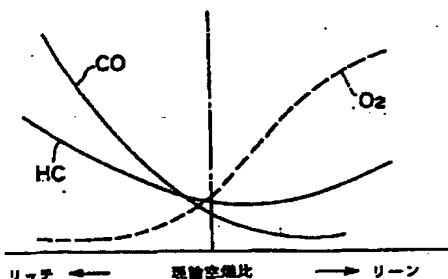
【図1】



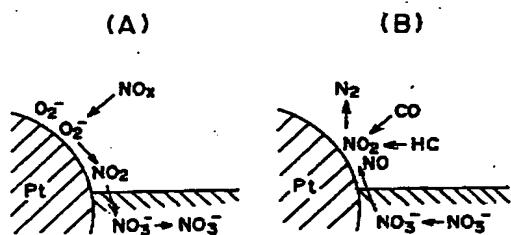
【図2】



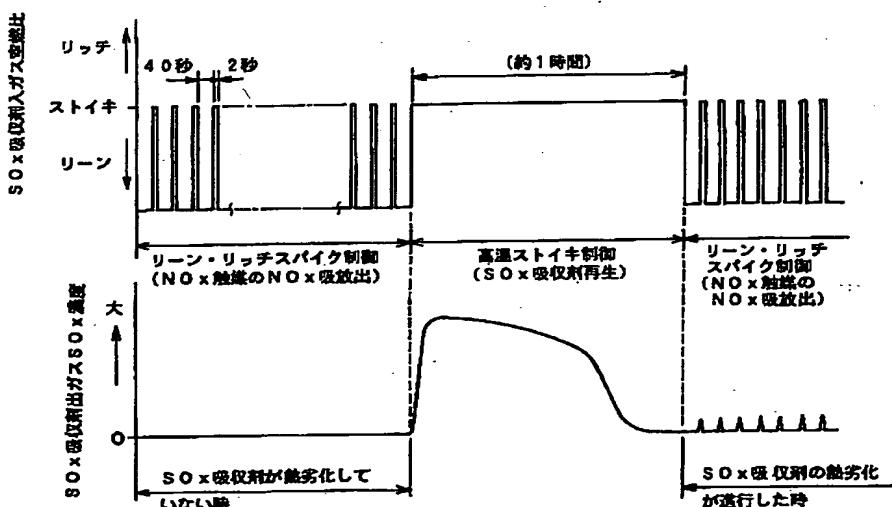
【図3】



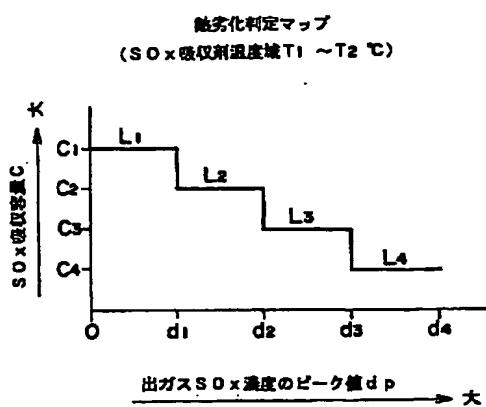
【図4】



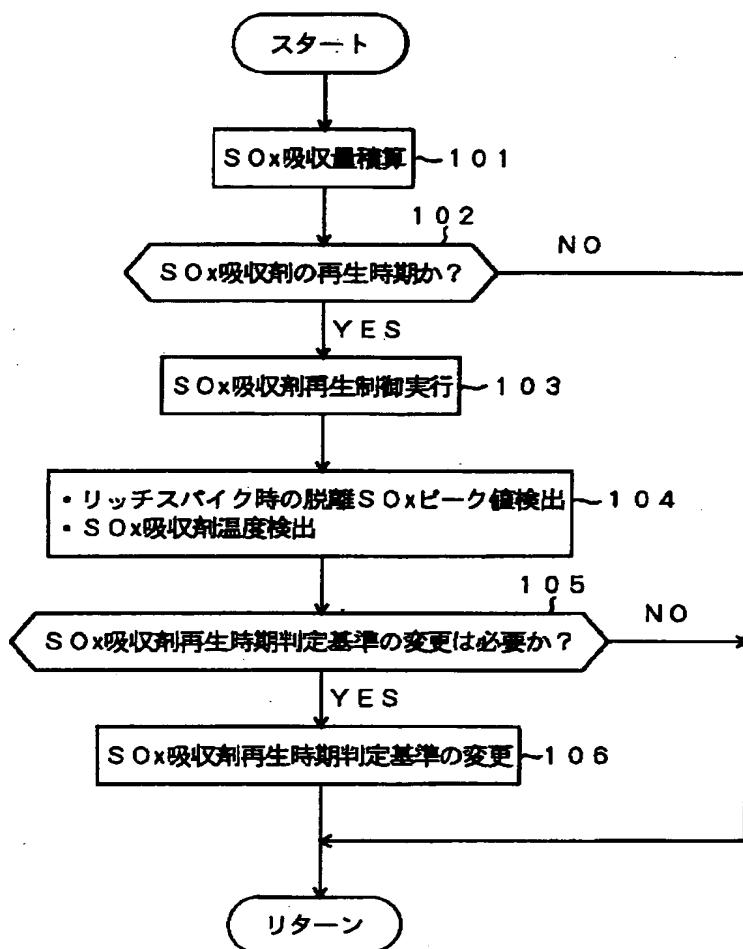
【図5】



【図6】



[図7]



フロントページの続き

(51)Int.CI. ⁷ F 0 2 D 41/14	識別記号 3 3 0	F I F 0 2 D 41/14	テーマコード(参考) 3 3 0 . Z
---	---------------	----------------------	-------------------------

F ターム(参考) 3G091 AA12 AA18 AA24 AB06 AB08
 BA11 BA33 CA12 CA13 CA16
 CB02 CB03 DA02 DB10 DB11
 EA01 EA05 EA17 EA19 EA33
 FB10 FB12 FC01 GB01Y
 GB02W GB03W GB04W GB05W
 GB05Y GB06W GB06Y GB07Y
 GB10X GB17X HA37
 3G301 HA01 HA02 HA04 HA15 JA15
 JA21 JA25 JA33 KA00 NA08
 NE13 PD01Z